B.T.H LIBRARY, ZURICH D.J.W.

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH † - Mainz
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1958
SECHSTES HEFT (SCHLUSSHEFT)
MIT 18 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 3. SEPTEMBER 1958

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1958

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1958 wird ein Band von etwa 800 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 660.—, DM 110.—, sfr. 113.—, $ 26.—, £ 9/7/- erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1958 Inhaltsverzeichnis 6. Heft

Seite

Neu, R. Nachweisgrenzen der Flavone mit Tetraphenyl-diboroxyd und langkettigen quartären Ammoniumverbindungen durch die Tüpfelreaktion nach F. Feigl 715

Malissa, H. Versuche zur mikrochemischen Niobbestimmung und zur Niob-Tantal-Trennung mit Hilfe von Pyrrolidindithiocarbamat 726

Eicken, Sigrid von. Die Bestimmung von Desmodur H (Hexamethylendiisocyanat) in Luft 731

Mukherji, A. K., and **A. K. Dey.** Micro-Determination of Uranium Using Ammonium Aurintricarboxylate as a Colorimetric Reagent ... 736

Meyer, S., und **O. G. Koch.** Die Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich 744

Musil, A., und **W. Haas.** Phenylhydrazindithiocarbaminsäure als analytisches Reagens 756

Roth, H. Mikrobestimmung einiger Atomgruppen 766

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der Firma Dr. Willmar Schwabe G. m. b. H., Karlsruhe

Nachweisgrenzen der Flavone mit Tetraphenyl-diboroxyd und langkettigen quartären Ammoniumverbindungen durch die Tüpfelreaktion nach F. Feigl *

Von

Richard Neu

(Eingegangen am 22. Februar 1958)

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß 3-Hydroxyflavone sowohl mit Tetraphenyl-diboroxyd** allein, als auch zur Steigerung der Empfindlichkeit der Reaktion durch anschließende Umsetzung mit quartären Ammoniumverbindungen im Reagensglas in Mikrogrammengen nachgewiesen werden können[1].

F. Feigl[2] hat generell die Voraussetzungen dafür geschaffen, daß die Menge nachzuweisender Substanz bedeutend herabgesetzt und auch der Ausfall der Reaktion mit Hilfe des Tüpfeltestes vorteilhafter gestaltet werden kann. Die Sichtbarmachung und der Nachweis einer Substanz in geringen Mengen, durch ein geeignetes Reagens auf Filterpapier, sind Grundlagen der Papierchromatographie.

Der Tüpfeltest ist die rationellste Methodik in der analytischen Chemie, der bei nur geringem Verbrauch an Substanz schnell z. B. die Eignung von Reagenzien festzustellen ermöglicht. Für die Unterscheidung konstitutionell verschiedener Vertreter derselben Grundsubstanz im Tüpfeltest müssen solche Reagenzien verwendet werden, die verschiedenfarbige Reaktionsprodukte ergeben. Daß mit geeigneten organischen Substanzen solche Unterscheidungen möglich sind, wurde durch die Verwendung der Phenyl- und der Diphenylborsäure bzw. ihres Anhydrides zum Nachweis der Flavone gezeigt[3]. Der verschiedenfarbige Ausfall der Farbreaktion von Flavonen durch die dafür erstmalig verwendeten

* XII. Mitt. über aromatische Borverbindungen; XI. Mitt.[29]

** D. P. Anm. 1018864, Kl. 12 o 26/03; internat. Kl. C0 7f, Heyl u. Co., Chemisch-pharmazeutische Fabrik, Berlin-Steglitz; Erfinder: Dr. *Richard Neu*.

stabilen Diazoniumsalze, insbesondere das diazotierte 4-Amino-3,6-dimethoxy-4′-nitro-azobenzol (Echtschwarzsalz K)[29], wurde als weiteres Beispiel für die eben postulierte Voraussetzung in verschiedenen Arbeiten beschrieben[4]. Inzwischen konnte durch die Bestimmung der Spektren der Umsetzungsprodukte der Flavone und den sich davon ableitenden Modellsubstanzen mit Echtschwarzsalz K die konstitutionelle Abhängigkeit der verschiedenfarbigen Reaktion geklärt werden, über die später berichtet werden soll. Als Arbeitsprinzip für die Herstellung neuer organischer Reagenzien kann das Vorhandensein mindestens zweier Ringe die strukturelle Grundlage geben[5].

Obgleich bei der Mehrzahl der Umsetzungen in der analytischen Chemie nur die geeigneten Substituenten an der Reaktion teilnehmen und weniger die Ringe selbst, können diese doch z. B. die Löslichkeit der Reaktionsprodukte beeinflussen, die Verstärkung einer charakteristischen Fluoreszenz bewirken oder diese hervorrufen. Das Auftreten der Fluoreszenz ist von verschiedenen Voraussetzungen abhängig und kann für die Konstitution der zu untersuchenden Verbindungen ein wichtiger Hinweis sein. *R. Oda* und *Z. Yoshida*[6] haben für die Zusammenhänge zwischen der Fluoreszenz und der Konstitution organischer Verbindungen eine interessante Theorie aufgestellt.

Zwischen Aryl- und Diarylborsäuren einerseits und geeigneten organischen Substanzen mit Elementen, die Elektronen abgeben, anderseits entstehen Koordinierungsverbindungen mit charakteristischen Eigenschaften, von denen unter anderem verschiedenfarbige Fluoreszenzen sowie ihre Intensitäten erwähnenswert sind. Ausführliche Angaben erscheinen an anderer Stelle[7].

Die von *R. Neu* zuerst synthetisierten Tetraaryl-diboroxyde[8] und ihre Verwendung zum Nachweis von Flavonen[9] waren das erreichte Ziel, die Wilson-Wolfrom-Tauböck-Reaktion[10] zu vereinfachen. Die Ausführung des Tüpfeltestes mit Borsäure für den Nachweis von Flavonen auf Filterpapier hat, wie *W. Brune*[11] gefunden hat, gegenüber der Ausführung im Reagensglas den Vorteil der Stabilität der bathochromen Reaktion. Der Nachweis der Flavone mit Tetraaryl-diboroxyden konnte durch den Zusatz quartärer Ammoniumverbindungen gesteigert werden[12] und die entstehenden Farbtöne sind auch zu Aussagen über die Konstitution der Hydroxy-phenyl-benzo-γ-pyron-Derivate nach papierchromatographischer Auftrennung von Gemischen geeignet, wie inzwischen festgestellt werden konnte[13].

Auf Anregung von *F. Feigl* wurde untersucht, ob der vorstehend angegebene Nachweis der Flavone auch im Tüpfeltest zu verwenden und welche Menge der Flavone noch zu erkennen ist. Durch solche Feststellungen ergeben sich Unterlagen, ob z. B. bei der Papierchromatographie dieser Pflanzenpigmente bzw. nach dem Eluieren und erneuter

Auftrennung der Flecken auch noch geringste Mengen ähnlicher Verbindungen gefunden werden können. Dadurch wird erstens die Menge des erforderlichen Ausgangsmaterials beträchtlich herabgesetzt und zweitens kann der Verlauf präparativer Aufarbeitungen besser verfolgt werden. Ferner kann bei solcher Arbeitsweise, die nur Mikrogrammengen Substanz erfordert, die von *R. Neu*[14] beschriebene Alkalispaltung der Flavone zur Konstitutionsaufklärung angeschlossen werden. Die praktische Auswirkung dieser Methodik hat es vor kurzem ermöglicht, z. B. die Flavone der Passiflora incarnata, deren UV- und IR-Spektren keine definitiven Unterlagen zur Konstitution ergaben, zu identifizieren. Darüber wird im Zusammenhang mit anderen inzwischen isolierten Inhaltsstoffen aus der Passiflora berichtet[15].

In Anbetracht der sehr zahlreichen Vertreter natürlicher und synthetischer Hydroxy-phenyl-benzo-γ-pyrone wurde für vorliegende Untersuchungen eine Auswahl getroffen und diese auf 20 Vertreter beschränkt.

Für die Durchführung des Tüpfeltestes wurden die einzelnen Substanzen in von 1 bis 0,1 μg absteigenden Mengen auf Filterpapier aufgetragen und zunächst die Sichtbarkeit der Flecken im Tages- und UV-Licht festgestellt (s. Tabelle 1). Dann wurden die Tüpfel mit Tetraphenyl-diboroxyd besprüht, wieder die unterste Grenze und Farbe der einzelnen Verbindungen im Tages- und UV-Licht (s. Tabelle 2) ermittelt und dasselbe nochmals nach der Umsetzung mit einer langkettigen quartären Ammoniumverbindung (s. Tabelle 3) ausgeführt.

Die in vorliegender Arbeit angewendete Arbeitsweise unterscheidet sich von der von *W. Brune*[11] angegebenen Durchführung, bei der das Papier vorher mit dem Reagens getränkt und dann mit der nachzuweisenden Substanz getüpfelt wird. Die Modifizierung des Tüpfeltestes läßt zwar auch noch andere Möglichkeiten offen, aber die loc. cit.[11] angewendete Methodik wird bei der Kontrolle des Aufarbeitungsweges von Pflanzenextrakten zweckmäßiger sein, um die Farbänderung vor und nach dem Zusatz der Reagenzien festzustellen.

Die in dem Versuchsteil wiedergegebene Tabelle 1 mit den Aglykonen und Glykosiden von Flavonolen und Flavonen zeigt, daß nur sehr wenige direkt im Tageslicht sichtbar sind und sich auch nicht durch bemerkenswerte, unterschiedliche Farben zu erkennen geben. Im UV-Licht werden zwar die aufgetragenen Substanzen, bis auf wenige Ausnahmen, durch das Auftreten nur dunkler Flecken sichtbar. Eine Ausnahme machen die Flavone mit in 5-Stellung fehlender Hydroxylgruppe. So ist bekannt, daß Fisetin (3,7,3′,4′-OH) im UV-Licht, besonders auf Filterpapier, Wolle, Zelluloseestern usw. gelb fluoresziert. Dagegen fluoreszieren die Lacke nicht[16]. Nach der Umsetzung mit Tetraphenyl-diboroxyd steigt jedoch die Sichtbarkeit sprunghaft an und läßt schon Mengen, die teilweise unter 1 μg liegen, erkennen. Vor allem sind die Flavonole gut zu

sehen. Im UV-Licht wird eine teilweise bedeutend geringere Menge im Vergleich zum Tageslicht sichtbar gemacht und die auftretenden Farben zeigen im Vergleich zu den im Tageslicht sichtbaren schon eine weitgehende Differenzierung. Durch die Umsetzung mit einer langkettigen quartären Ammoniumverbindung, wie z. B. *Zephirol**, *Riseptin** oder *Bradosol***, die der mit Tetraphenyl-diboroxyd folgt, kommen die Farbunterschiede zwischen den verschiedenen Hydroxyderivaten der Phenyl-benzo-γ-pyrone im Tageslicht deutlich heraus, außerdem können die Mikrogrammengen der Flavone noch weiter herabgesetzt werden.

Bei Versuchen, die Empfindlichkeit des Nachweises zu steigern bzw. den Farbton zu beeinflussen, wurde hier erstmalig das Dimethyl-dodecyl-3,4-dichlorbenzyl-ammoniumchlorid* herangezogen. Dadurch wird die Lebhaftigkeit der Farben auffallend günstig erhöht. Der Nachweis der Flavone mit Tetraphenyl-diboroxyd wird durch die jeweils verwendete quartäre Ammoniumverbindung anscheinend mehr oder weniger empfindlich. Das Verhalten der langkettigen quartären Ammoniumverbindung ist schon durch geringe Änderungen seiner Molekel beeinflußbar. So überraschend diese Feststellung in vorliegenden Untersuchungen erscheint, wurden ähnliche Unterschiede auch beim Nachweis von Polyphosphaten mit den verschiedensten Oniumverbindungen gemacht und beschrieben[17]. In noch unveröffentlichten Untersuchungen wurde festgestellt, daß das analytische Verhalten zweier langkettiger Ammoniumverbindungen, mit einem β-Phenoxyäthyl- bzw. einem Benzylrest, starke Unterschiede beim Nachweis der Polyphosphate aufweist[18]. Eine eindeutige Beschreibung der Farben macht Schwierigkeiten, die dadurch erhöht werden, daß die Fluoreszenz hinzukommt. Die objektive Farbmessung erfordert jedoch verschiedene Voraussetzungen. In diesem Zusammenhang soll auf das vor kurzem erschienene Buch von *W. Schultze*[19] hingewiesen werden.

In einer früheren Arbeit[9] sind bereits Extinktionskurven von einem Flavonol, Quercetin, seinem 3-Galaktosid und seinem 3-Rutinosid und in einer späteren[20] von einem Flavon, Apigenin und seinem Glukosid mit Tetraphenyl-diboroxyd publiziert worden. Dem damaligen Zweck entsprechend sollte die Eignung des Komplexes für eine photometrische Messung geprüft werden. Es wurde versucht, den nachträglichen Zusatz der langkettigen quartären Ammoniumverbindung stufenphotometrisch festzustellen und das Maximum der Absorption zu messen. Die Extinktionen der Hydroxy-phenyl-benzo-γ-pyrone nach dem Zusatz von Tetraphenyl-diboroxyd und der quartären Ammoniumverbindung zeigen

* *Zephirol* = Dimethyl-(längeres Alkyl)-benzyl-ammoniumchlorid, *Riseptin* = Dimethyl-dodecyl-3,4-dichlorbenzyl-ammoniumchlorid. Hersteller: Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

** *Bradosol* = β-Phenoxyäthyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid. Hersteller: CIBA AG., Basel.

deutliche Unterschiede, die um so größer sind, je stärker die Fluoreszenz ist. Die Messungen wurden zunächst orientierend durchgeführt. Die Auswertung der verschiedenen Farben und Fluoreszenzen auch mit anderen Methoden und Geräten wird zur Zeit im Zusammenhang mit den erstmalig aus Arylborsäuren und Schiffschen Basen gebildeten Koordinierungsverbindungen untersucht[7].

Die Hydroxy-phenyl-benzo-γ-pyrone weisen bekanntlich im UV-Gebiet zwei charakteristische Bereiche auf. Nach *T. A. Geissman*[23] zeigt die kurzwellige Region zwischen 2400 bis 2600 Å eine höhere Absorptionsfrequenz als die langwellige zwischen 3300 und 3700 Å. Die spektralen Verschiebungen, die nach Zusatz von Aluminiumchlorid mit den Flavonen auftreten, zur Bestimmung zu verwenden, haben *T. B. Gage* und *S. H. Wender*[26] sowie *J. B. Harborne*[27] empfohlen. Die eintretende Chelatbildung mit dem Metall ist nach *T. A. Geissman*[23] an drei strukturelle Voraussetzungen gebunden.

Wir haben von einigen der verwendeten Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyron-Derivate nach dem Zusatz von Tetraphenyl-diboroxyd und Dimethyl-dodecyl-3,4-dichlorbenzyl-ammoniumchlorid die Absorptionsmaxima und -minima mit dem ELKO II der Firma Zeiss gemessen und die Ergebnisse mit denen unbehandelter Flavone in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

-Hydroxy	Unbehandelt Max. nm	$(C_6H_5)_4B_2O + (CH_3)_2 \cdot (C_{12}H_{25}) \cdot (C_6H_3Cl_2CH_2)\,NCl$	
		Max. nm	Min. nm
1. 5,7,4′	336*	350	—
2. 5,7,4′(OCH_3)	—	350	320
3. Vitexin[21]	333***; 335†	355	325
4. 5,7,3′,4′	355**	450	360
5. 5,7,3′,4′(OCH_3)	—	360	320
6. 5,6,7,4′	—	380	340
7. 3,5,7,4′	367*	360; 420	330; 300
8. 3,5,7,3′,4′	373*	385	320
9. 3,5,7,2′,4′	380**	440	350

* Daten nach *H. Reznik*[22].
** Daten nach *T. A. Geissman*[23].
*** Daten nach [21] und *R. Neu*[24].
† Daten nach *U. Kranen-Fiedler*[25].

Wie aus der Gegenüberstellung der UV-Maxima der vorstehenden Substanzen zu entnehmen ist, erfolgt durch den Zusatz der Diphenylborsäure und der langkettigen quartären Ammoniumverbindung eine Ver-

schiebung, die für die Differentialdiagnose verwertbar erscheint. Wie sich die Glykoside der Flavone verhalten, soll später mitgeteilt werden.

Die einwandfreie Feststellung der erhaltenen Farbtöne hat *P. Werckmeister*[28] bei seinen Untersuchungen über die Papierchromatographie der Anthocyane und chymochromen Begleitstoffe als Voraussetzung für eine erfolgversprechende Arbeit bezeichnet. Für die Charakterisierung der Farben hat *P. Werckmeister* verschiedene Vorlagen angegeben, die uns jedoch nicht zur Verfügung standen.

Eine grundlegende, vorläufige Klassifizierung wollen wir noch mit der Farbmustersammlung der Farbkarte DIN 6164* beschreiben und dafür noch die Anzahl der Flavonderivate erhöhen.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. *F. Feigl* auch auf diesem Wege herzlich für seinen Vorschlag, die Nachweisgrenzen der Flavone im Tüpfeltest mit dem neuen Reagens zu bestimmen, und für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse. Ferner gilt der Dank des Verfassers Herrn Dr. *W. Schultze* von der Firma BASF, Ludwigshafen, und Dr. *R. Ramb* von der Firma Zeiss für ihre Hinweise und Diskussion der Frage der Wiedergabe der Farben.

Der Verfasser dankt auch Herrn Prof. Dr. *K. Bodendorf*, Direktor des Pharmazeutischen Institutes der Technischen Hochschule Karlsruhe, für sein Entgegenkommen und für die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen.

Schließlich dankt der Verfasser den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für das zur Verfügung gestellte Riseptin, und Frl. *Elisabeth Buhl* für ihre bewährte Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Flavone wurden in Methanol gelöst und mit einer Mikropipette von einer 0,1%igen Lösung 0,01 ml mit 10 μg, 0,005 ml mit 5 μg und 0,001 ml mit 1 μg und von einer 0,01%igen Lösung 0,005 ml mit 0,5 μg, 0,003 ml mit 0,3 μg und 0,01 ml mit 0,1 μg auf Schleicher und Schüll 2043a aufgetragen.

Die Tabelle 2 enthält die untere Grenze der Sichtbarkeit der Flavontüpfel im Tages- bzw. UV-Licht.

Die Tabelle 3 gibt die Menge an Flavon und den entsprechenden Farbton im Tages- bzw. UV-Licht wieder, der auftritt, wenn das getüpfelte Papier mit einer kaltgesättigten Lösung von Tetraphenyl-diboroxyd in Petroläther (Kp. bis 45°) besprüht wird.

* Beuth-Vertrieb, Berlin und Köln.

Tabelle 2. Untere Grenzen der Sichtbarkeit der Flavone bzw. Flavon-Glykoside in μg im Tages- und UV-Licht

-Benzo-γ-pyron	-Seitenphenyl	Glykosid	μg	Tageslicht	μg	UV
3,5,7-Hydroxy-	2,4-Hydroxy-	—	0,5	G	0,1	Gr
3,5,7-	3,4-	—	1	G	0,1	G
3,5,7-	3,4-	3-glucosid	—	—	1	D
3,5,7-	3,4-	3-rhamno-glucosid	—	—	1	D
3,5,7-	3,4-	3-galaktosid	5	O	1	D
3,5,7-	-,4-	—	—	—	0,1	GGr
3,5,7-	-,4-	3-robinosid	—	—	1	D
3,-,7-	3,4-	—	1	G	0,001	GrG!
3,-,7-	3(OCH_3)4-	—	0,4	Gr	0,1	GGr!
3,-,7-	3,4,5-	—	5	G	1	GGr!
-,5,7-	-,4-	7-apioseglucosid	—	—	1	D
-,5,7-	-,4-	—	—	—	1	D
-,5,7-	3,4-	—	—	—	1	D
-,5,7-	3,4(OCH_3)-	7-rhamno-glucosid	5	G	0,5	D
-,5,7-	3,4(OCH_3)-	—	—	—	0,5	D
-,5,7-	-,4(OCH_3)-	7-dirhamnosid	—	—	1	D
-,5,7-	-,4(OCH_3)-	—	—	—	1	D
-,5,6,7-	-,4-	glucoronsäure	—	—	1	D
-,5,6,7-	-,4-	—	1	Br	1	D

Tabelle 3. Untere Grenzen der Sichtbarkeit der Flavone bzw. Flavon-Glykoside in μg nach Umsetzung mit Tetraphenyl-diboroxyd im Tages- und UV-Licht

-Benzo-γ-pyron	-Seitenphenyl	Glykosid	μg	Tageslicht	μg	VU
3,5,7-Hydroxy-	2,4-Hydroxy-	—	0,1	GGr	0,001	Gr
3,5,7-	3,4-	—	0,1–0,2	O	0,1	G
3,5,7-	3,4-	3-glucosid	0,1–0,5	O	0,01	O
3,5,7-	3,4-	3-rhamno-glucosid	0,1–0,5	O	0,01	O
3,5,7-	3,4-	3-galaktosid	0,1–0,5	O	0,01	O
3,5,7-	-,4-	—	—	—	—	—
3,5,7-	-,4-	3-robinosid	1	Ol	—	GrG
3,-,7-	3,4-	—	0,2–0,5	Gr	0,001	GGr
3,-,7-	3(OCH_3),4-	—	0,1	Gr	0,4	GGr
3,-,7-	3,4,5-	—	1	O	0,1	Gr
-,5,7-	-,4-	7-apioseglucosid	—	—	0,2	Ol
-,5,7-	-,4-	—	—	—	0,2	Ol
-,5,7-	3,4-	—	0,5	G	0,01	Ol
-,5,7-	3,4(OCH_3)-	7-rhamno-glucosid	—	—	1	Gr
-,5,7-	3,4(OCH_3)-	—	1	O	0,01	Ol

(Fortsetzung der Tabelle 3)

-Benzo-γ-pyron	-Seitenphenyl	Glykosid	µg	Tageslicht	µg	VU
-,5,7-	-,4(OCH_3)-	7-dirhamnosid	5	O	0,1	GBr
-,5,7-	-,4(OCH_3)-	—	1	O	0,2	GBr
-,5,6,7-	-,4-	glucuronsäure	10	G	0,5	Bl
-,5,6,7-	-,4-	—	1	G	1	Br

Tabelle 4. Untere Grenzen der Sichtbarkeit der Flavone bzw. Flavon-Glykoside in µg nach Umsetzung mit Tetraphenyl-diboroxyd und Zephirol im Tages- und UV-Licht

-Benzo-γ-pyron	-Seitenphenyl	Glykosid	µg	Tageslicht	µg	VU
3,5,7-Hydroxy-	2,4-Hydroxy-	—	0,5–0,2	Gr	0,001	Gr!
3,5,7-	3,4-	—	0,5–0,2	RO	0,1	O!
3,5,7-	3,4-	3-glucosid	0,5–0,2	GO	0,01	O!
3,5,7-	3,4-	3-rhamno-glucosid	0,5–0,2	GO	0,05 bis 0,01	O!
3,5,7-	3,4-	3-galaktosid	0,5–0,2	GO	0,01	O!
3,5,7-	-,4-	—	—	—	1	Gr
3,5,7-	-,4-	3-robinosid	—	—	1	Gr
3,-,7-	3,4-	—	1	Gr	0,001 bis 0,002	GGr!
3,-,7-	3(OCH_3),4-	—	5	Gr	1	GGr!
3,-,7-	3,4,5-	—	1	R	0,1	GO!
-,5,7-	-,4-	7-apioseglucosid	1	GO	0,2 bis 0,5	GGr
-,5,7-	-,4-	—	1	GO	0,5	GGr
-,5,7-	3,4-	—	0,1–0,2	G	0,01	G!
-,5,7-	3,4(OCH_3)-	7-rhamno-glucosid	—	—	1	G
-,5,7-	3,4(OCH_3)-	—	1	GO	0,2	G
-,5,7-	-,4(OCH_3)-	7-dirhamnosid	—	—	—	—
-,5,7-	-,4(OCH_3)-	—	5	GO	5	Br
-,5,6,7-	-,4-	glucuronsäure	1	Ol	1	Br
-,5,6,7-	-,4-	—	1	Br	1	Br

Abkürzungen: Bl = blau, Br = braun, D = dunkel, G = gelb, GBr = gelbbraun, Gr = grün, GGr = gelbgrün, GrG = grüngelb, O = orange, GO = gelborange, Ol = oliv, R = rot, RO = rotorange, ! = stark leuchtende Fluoreszenz.

Die Tabelle 4 zeigt die noch erkennbare Menge an Flavon nach dem Besprühen mit einer kaltgesättigten Lösung von Tetraphenyl-diboroxyd in Petroläther und nach dem Trocknen mit einer 2%igen wäßrigen Zephirollösung und die im Tages- bzw. UV-Licht auftretende Farbe an.

Zusammenfassung

Die Nachweisgrenze in Mikrogramm von 20 Hydroxyderivaten der Phenyl-benzo-γ-pyrone und ihren Glykosiden auf Grund der Farbe der Tüpfel auf Filterpapier im Tages- und UV-Licht, die Änderung der Farbe und Nachweisgrenze durch Tetraphenyl-diboroxyd und durch Tetraphenyl-diboroxyd und langkettige quartäre Ammoniumverbindungen wird mit dem Tüpfeltest bestimmt. Die Flavonderivate zeigen charakteristische Farbreaktionen, die eine Abhängigkeit der entstehenden Farbe von der Stellung und Anzahl der Hydroxylgruppen erkennen lassen und dadurch konstitutionelle Hinweise geben. Einige Flavone zeigen im UV-Licht charakteristische Fluoreszenzen. Durch die beiden Reagenzien lassen sich die Nachweisgrenzen der Flavone erheblich herabsetzen. Isomere Flavone unterscheiden sich durch die auftretenden Farben und durch Ausbleiben oder Auftreten der Fluoreszenz.

Der Tüpfeltest mit Tetraphenyldiboroxyd in der beschriebenen Ausführung ermöglicht die Erkennung geringerer Mengen, als sie papierchromatographisch bestimmt werden können.

Für einige Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyron-Derivate werden die Absorptionsmaxima und -minima nach der Umsetzung mit Tetraphenyldiboroxyd und Dimethyl-dodecyl-3,4-dichlorbenzyl-ammoniumchlorid bestimmt und auf deren Auswertung zur Konstitutionsermittlung hingewiesen.

Summary

The detection limit (in micrograms) of 20 hydroxy derivatives of phenyl-benzo-γ-pyrones and their glucosides was determined with the spot test on the basis of the color of the stain on filter paper in daylight and ultraviolet light, along with the change of the color and the detection limits by means of tetraphenyl-diboron oxide and by means of tetraphenyl-diboron oxide and long chain quaternary ammonium compounds. The flavone derivatives exhibit characteristic color reactions, which reveal a dependence of the colors obtained on the position and number of the hydroxyl groups, and thus yield clues to the structural constitution. Several flavones show characteristic fluorescences in ultraviolet light. The detection limits of the flavones can be distincly lowered through use of the two reagents. Isomeric flavones differ in the colors they produce and through the absence or occurrence of fluorescence.

The spot test with tetraphenyl diboron oxide using the procedure described here permits the detection of smaller quantities than can be determined paper chromatographically.

The absorption maxima and minima were determined for several hydroxyphenyl-benzo-γ-pyrone derivatives after the reaction with tetraphenyl diboron oxide and dimethyl-dodecyl-3,4-dichlorobenzyl ammonium chloride, and their use in determining structures is pointed out.

Résumé

Détermination, par essais à la touche, des limites d'identification, en microgrammes, de vingt dérivés hydroxylés de la phényl-benzo-γ-pyrone et de ses glucosides sur la base de la couleur de la touche sur papier filtre dans les lumières du jour et ultra-violette, du changement de couleur et des limites d'identification par addition, soit de tétraphényl-diboroxyde, soit de tétraphényl-diboroxyde et de combinaisons ammonium quaternaire à longue chaîne. Les dérivés de la flavone présentent des réactions colorées caractéristiques pour lesquelles la couleur développée dépend de la position et du nombre des groupements oxhydryle fournissant ainsi des indications sur la constitution. Quelques flavones présentent des fluorescences caractéristiques en lumière ultra-violette. L'emploi des deux réactifs permet d'abaisser considérablement les limites d'identification des flavones. Les flavones isomères se différencient par les couleurs développées et par l'inexistence ou l'existence de la fluorescence.

L'essai à la touche à l'aide du tétraphényl-diboroxyde d'après le mode opératoire décrit, permet d'identifier des quantités inférieures à celles que l'on peut déterminer par chromatographie sur papier.

On a déterminé les maximum et minimum d'absorption pour quelques dérivés de l'hydroxyphényl-benzo-γ-pyrone après traitement par le réactif tétraphényl-diboroxyde et le chlorure de diméthyl-dodecyle-dichlorobenzyle--3-4-ammonium et on a indiqué la possibilité de leur emploi pour l'étude des constitutions.

Literatur

[1] *R. Neu*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1169.

[2] *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1956.

[3] *R. Neu*, Z. analyt. Chem. **151**, 328 (1956).

[4] *R. Neu*, Z. analyt. Chem. **151**, 321 (1956); **153**, 95, 183 (1956).

[5] *R. Neu*, Z. analyt. Chem., im Druck.

[6] *R. Oda* und *Z. Yoshida*, Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. **13**, 108 (1951); Chem. Zbl. **1956**, 3520.

[7] *R. Neu*, Chem. Ber., im Druck.

[8] *R. Neu*, Chem. Ber. **87**, 802 (1954); **88**, 1761 (1955).

[9] *R. Neu*, Z. analyt. Chem. **142**, 335 (1954).

[10] *C. W. Wilson*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2306 (1939); *M. L. Wolfrom*, *P. W. Morgan* und *F. L. Benton*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1484 (1940); *M. L. Wolfrom*, *J. E. Mahan*, *P. W. Morgan* und *G. F. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1248 (1941); *K. Tauböck*, Naturwiss. **30**, 439 (1942).

[11] *W. Brune*, Arch. Pharmaz. **288/60**, 205 (1955).

[12] *R. Neu*, Z. analyt. Chem. **143**, 30 (1954).

[13] *R. Neu*, Naturwiss. **43**, 82 (1956).

[14] *R. Neu*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 266.

[15] *R. Neu*, IV. und V. Mitt. über Inhaltsstoffe der Passiflora incarnata. Arzneimittelforsch., im Druck.

[16] *L. Meunier* und *A. Bonnet*, C. r. acad. sci., Paris **180**, 2038 (1925); **181**, 465 (1926); *O. Gerngroß* und *H. Hübner*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **60**, 2095 (1927).

[17] *R. Neu*, Z. analyt. Chem. **131**, 102 (1950); Fette und Seifen **53**, 148 (1951); **54**, 397 (1952).

[18] *R. Neu*, Fette, Seifen, Anstrichmittel, im Druck.

[19] *W. Schultze*, Farbenlehre und Farbenmessung. Berlin: Springer-Verlag. 1957.

[20] *R. Neu*, in „90 Jahre Dr. Willmar Schwabe". 1956. S. 39.

[21] *W. H. Evans*, *A. McGookin*, *L. Jurd*, *A. Robertson* und *W. R. N. Williamson*, J. Chem. Soc. London **1957**, 3510.

[22] *H. Reznik*, Untersuchungen über die physiologische Bedeutung der chymochromen Farbstoffe. Heidelberg: Springer-Verlag. 1956.

[23] *T. A. Geissman*, Anthocyanins, Chalcones, Aurones, Flavones and Related Water-Soluble Plant Pigments. In *K. Paech* und *M. V. Tracey*, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Bd. III. Berlin: Springer-Verlag. 1955. S. 450.

[24] *R. Neu*, Über ein neues Vorkommen von Vitexin, Naturwiss. im Druck.

[25] *U. Kranen-Fiedler*, Arzneimittelforsch. **5**, 609 (1955).

[26] *T. B. Gage* und *S. H. Wender*, Analyt. Chemistry **22**, 708 (1950).

[27] *J. B. Harborne*, Chem. and Ind. **1954**, 1142.

[28] *P. Werckmeister*, Der Züchter **24**, 224 (1954).

[29] *R. Neu*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **59**, 823 (1957).

Aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Versuche zur mikrochemischen Niobbestimmung und zur Niob-Tantal-Trennung mit Hilfe von Pyrrolidindithiocarbamat

Von

Hanns Malissa

(Eingegangen am 25. Februar 1958)

Zahlreiche qualitative Untersuchungen haben recht unterschiedliche Auffassungen über die Reaktion von Niob und Tantal mit verschiedenen Carbamaten ergeben[1–4]. Während *Gleu* und Mitarbeiter[1] sowie *Malissa* und Mitarbeiter[3] feststellten, daß wohl Niob mit einigen Carbamaten sehr gut reagiert, nicht aber Tantal, fanden andere[2], daß entweder beide Elemente Fällungen ergeben oder daß Niob nur sehr unvollständig reagiert[4]. Um den Sachverhalt weiter zu klären, wurden mit diesen beiden Elementen und mit den beiden gebräuchlichsten Carbamaten, dem Diäthyl- und Pyrrolidindithiocarbamat, weitere Versuche angestellt und dabei eindeutig gefunden, daß nur Niob reagiert, und zwar im p_H-Bereich von 2 bis 6.

Nach diesem qualitativen Befund wurde versucht, die Zusammensetzung des Niobpyrrolidindithiocarbamates weiter aufzuklären. Dieses wurde deshalb gewählt, weil sich das Pyrrolidindithiocarbamat wesentlich langsamer im sauren p_H-Bereich zersetzt. Die aus reinen Nioboxyden über eine Kaliumpyrosulfatschmelze gewonnenen weinsauren Nioblösungen wurden mit einem Überschuß an Pyrrolidindithiocarbamat gefällt, die Fällung nach Auswaschen in Chloroform aufgelöst und einer langsamen Kristallisation überlassen. Das aus Chloroform umkristallisierte Produkt wurde

1. der Mikroelementaranalyse,
2. der Röntgenstrukturanalyse und
3. der mikroskopischen Betrachtung

unterzogen.

Die Mikroelementaranalyse* ergab die in Tabelle 1 zusammengefaßten Werte.

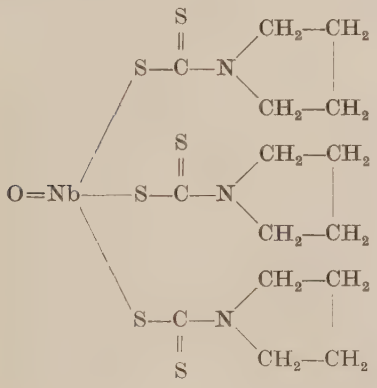
Tabelle 1

Element	% gefunden		% berechnet für		
	*)	eigene Bestimmungen	$NbO \cdot (Carb.)_3$	$Nb \cdot (Carb.)_3$	$Nb \cdot (Carb.)_5$
C	32,8	32,9	32,9	33,9	36,4
H	4,5		4,4	4,6	4,9
N	8,0		7,7	7,9	8,5
S	33,5	37,3	35,1	36,2	38,9
Nb	18,3	16,8	16,9	17,5	11,3
O**	2,9		2,9		

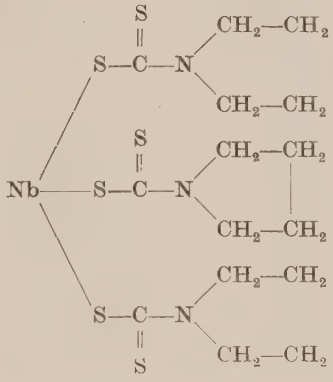
* Für die Durchführung der Mikroelementaranalyse sei dem Pregl-Laboratorium der Universität Graz, Leitung Prof. Dr. *H. Lieb*, herzlich gedankt.

** Aus der Differenz errechnet.

Daraus folgt, daß die Verbindung $Nb \cdot (Carb.)_5$ kaum in Frage kommt, daß aber nicht entschieden werden kann, ob es sich um die Verbindung I oder II handelt.



I



II

Eine endgültige Entscheidung kann nur durch eine direkte Sauerstoffbestimmung erbracht werden.

Die Strukturuntersuchung und mikroskopische Betrachtung lieferten den Beweis, daß es sich um kristallisierte Verbindungen handelt[5]. Das Niobpyrrolidindithiocarbamat konnte aus Chloroform nur in unregelmäßigen, kleinen, schwach gelb gefärbten, prismatischen Kristallen gewonnen werden.

Aus einer Chloroformlösung, die 5 mg Nioboxyd/ml enthielt, wurde mit Hilfe eines Spektralphotometers die Absorptionskurve aufgestellt, die zwar zwei kräftige Maxima bei 250 und 275 nm enthält, die aber mit den Maxima der reinen Pyrrolidindithiocarbamatlösung nahezu zusammenfallen. Ein ganz schwaches Maximum taucht noch bei 425 nm auf, das aber ebensowenig wie die beiden anderen für photometrische Messungen brauchbar ist.

Tabelle 2

pH	mg Nb_2O_5	% Nb_2O_5 gefunden
3	2,33	95
4	2,42	99
5	2,43	99,5
6	1,59	65
7	keine Fällung	

Aus qualitativen Versuchen ist bekannt, daß Niob mit den beiden eingangs angeführten Dithiocarbamaten im p_H-Bereich zwischen 2 und 6 ausfällt. Zur genauen Abgrenzung des Fällbereiches wurden nun aus einer Nioblösung, die 2,44 mg Nb_2O_5/ml enthielt, mit Natriumpyrrolidindithiocarbamat bei verschiedenen p_H-Werten Fällungen durchgeführt und der Niobgehalt aus den 18 Stunden alten Fällungen nach dem Verglühen des Rückstandes ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Daraus ist zu sehen, daß im p_H-Bereich zwischen 4 und 5 Niob mit Natriumpyrrolidindithiocarbamat praktisch quantitativ ausgefällt werden kann. Die folgenden Versuche wurden daher immer bei p_H 4,5 durchgeführt.

Tabelle 3

Einwaage		mg Carbamat Auswaage	mg Nb gefunden	
mg Nb_2O_5	mg Nb			
24,2	16,90	97,3	16,5	
24,2	16,90	99,8	16,9	Mittel 16,90
24,2	16,90	102,7	17,3	
12,1	8,45	51,0	8,6	
12,1	8,45	51,0	8,6	
12,1	8,45	48,8	8,3	Mittel 8,50
12,1	8,45	51,6	8,6	
12,1	8,45	50,0	8,5	
5,0	3,49	21,0	3,6	
5,0	3,49	22,1	3,7	Mittel 3,63
5,0	3,49	20,6	3,6	
2,5	1,75	9,88	1,66	
2,5	1,75	10,35	1,75	Mittel 1,73
2,5	1,75	10,62	1,77	

Aus 15 Fällungen wurde der Niobgehalt zu $16{,}8 \pm 0{,}56\%$ mit einer Varianz von 3,4% ermittelt. Dieser an und für sich günstige Prozentsatz

läßt es aber nicht zu, für die gravimetrische Niobbestimmung einen stöchiometrischen Umrechnungsfaktor zu verwenden, sondern nur einen empirischen. Mit Hilfe dieses Faktors wurde nun eine Reihe von Niobfällungen aus weinsaurer Lösung durchgeführt, wobei mit Ammoniumacetatlösung auf p_H 4,5 eingestellt, mit 5 ml 10%iger Natriumpyrrolidindithiocarbamatlösung bei Zimmertemperatur gefällt und nach zweistündigem Stehen abfiltriert wurde. Der dreimal mit je 5 ml dest. Wasser gewaschene Niederschlag wurde 15 Stunden bei 80° C getrocknet. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurden kleine Mengen Nioboxyd aufgeschlossen und nach Auflösen des Schmelzkuchens in Weinsäure wie vorher angegeben gefällt, der Niederschlag aber mit Hilfe eines Goochtiegels abfiltriert und nach dem Waschen verascht. Dabei traten bei Einwaagen zwischen 2,5 und 25 mg Nb_2O_5 immer zu niedrige Resultate auf, deren Fehlbetrag in der Größenordnung von 1,9 bis 2,2% Nb_2O_5 lag.

Tabelle 4

mg Nb_2O_5	mg Ta_2O_5	mg Nb_2O_5 gefunden
2,44	2,5	2,48*
2,44	2,5	2,41
2,44	5,0	2,41*
2,44	5,0	2,42
2,44	12,5	2,43*
2,44	12,5	2,39
2,44	25,25	2,28*
2,44	25,25	2,27

* Die angekreuzten Proben wurden spektralanalytisch auf Tantal geprüft. In keinem Fall konnte Tantal nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung der Trennungsmöglichkeit wurden stets gleichbleibende Mengen Niob mit steigenden Mengen Tantal zusammengegeben, in einem Gesamtvolumen von 8 ml bei p_H 4,5 mit 2 ml 10%iger Natriumpyrrolidindithiocarbamatlösung versetzt und wie üblich weiterbehandelt. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, ist der Trenneffekt an reinen Niob-Tantal-Lösungen bis zu einem Verhältnis von Niob : Tantal = 1 : 5 praktisch einwandfrei. Nur bei höheren Tantalgehalten treten zu niedere Werte auf.

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß sowohl Natriumdiäthyl- als auch Natriumpyrrolidindithiocarbamat mit Niob, nicht aber mit Tantal im p_H-Bereich von 2 bis 6 reagieren. Zwar konnte noch kein stöchiometrisch einwandfreier Umrechnungsfaktor für die gravimetrische Niobbestimmung gefunden werden, doch wurde gezeigt, daß mit einem empirischen Umrechnungsfaktor zufriedenstellende Niobbestimmungen im Mikrobereich durchgeführt werden können und daß eine quantitative Trennung von Niob und Tantal möglich ist.

Summary

It has been shown that both sodium diethyl- as well as sodium-pyrrolidine-dithiocarbamate react with niobium but not tantalum in the p_H range of 2 to 6. Although no stoichiometric perfect conversion factor could be found for the gravimetric determination of niobium, it was nevertheless shown that satisfactory determinations of niobium can be conducted in the micro range by means of an empirical conversion factor, and that a quantitative separation of niobium and tantalum is possible.

Résumé

Il a été établi que le diéthyl-carbamate de sodium ainsi que le pyrrolidine-dithiocarbamate de sodium réagissent sur le niobium et non pas sur le tantale dans un domaine de p_H de 2 à 6. Il n'a pas été possible de trouver un facteur de calcul stoechiométrique permettant d'effectuer une détermination gravimétrique correcte du niobium; cependant, on a pu montrer que l'emploi d'un facteur empirique de calcul permet d'obtenir des résultats de déterminations satisfaisants du niobium dans le domaine microanalytique et, qu'en outre, il est possible de le séparer quantitativement du tantale.

Literatur

[1] *K. Gleu* und *R. Schwab*, Angew. Chem. **62**, 320 (1950).

[2] *Y. A. Chernikov* und *A. B. Dobkina*, Zavodskaja Labor. **15**, 1143 (1949).

[3] *H. Malissa* und *E. Schöffmann*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 187; *F. Wever*, *W. Koch* und *H. Malissa*, Über die Anwendung disubstituierter Dithiocarbamate in der analytischen Chemie. Forschungsber. Nr. 229 des Wirtschafts- und Verkehrsministerium Nordrhein-Westfalen. 1955.

[4] *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **144**, 165 (1955).

[5] *H. Malissa* und *H. Rohde*, demnächst.

Aus dem Toxikologischen und Gewerbehygienischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer A. G., Wuppertal-Elberfeld

Die Bestimmung von Desmodur H* (Hexamethylendiisocyanat) in Luft

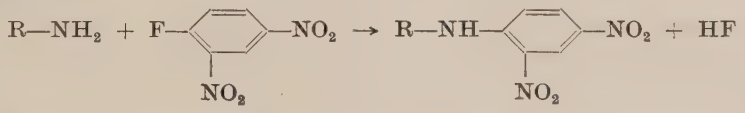
Von

Sigrid von Eicken

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 8. März 1958)

In der letzten Zeit sind mehrere Methoden[1] zum analytischen Nachweis der aromatischen Isocyanate bekanntgeworden. Es fehlte jedoch bisher die Möglichkeit, auch aliphatische Isocyanate in geringen Konzentrationen, z. B. in der Luft, zu bestimmen. Unsere Arbeit geht auf die Beobachtung von *Pilz* zurück, daß in organischen Lösungsmitteln gelöste Isocyanate durch Zusatz verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur quantitativ verseift werden. Aliphatische Isocyanate lassen sich unter den gleichen Versuchsbedingungen verseifen. Die entstehenden Amine setzen wir mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol, das erstmalig von *Sanger*[2] als Reagens für freie Aminogruppen eingeführt wurde, zu den entsprechenden 2,4-Dinitrophenylaminen



um, die nach Ausschütteln mit einem organischen Lösungsmittel spektralphotometrisch erfaßt werden. Von *McIntire*[3] wurde diese Methode zum Nachweis primärer und sekundärer Amine in konz. wäßrigen Lösungen ausgearbeitet. Zur Absorption der Isocyanate aus der Luft wird ein Gemisch aus gleichen Teilen Dimethylsulfoxyd und 0,1-n Salzsäure herangezogen.

Reagenzien und Lösungen

1. Absorptionslösung: Gleiche Volumteile Dimethylsulfoxyd (technisches Dimethylsulfoxyd wurde zweimal im Vakuum destilliert) und 0,1-n HCl werden gemischt.

* Eingetragenes Warenzeichen der Farbenfabriken Bayer A. G.

2. 0,1-n Natronlauge.

3. 0,2-m Natriumhydrogencarbonatlösung.

4. 0,2-n NaOH in 60%igem Dioxan: Lösung wird wöchentlich angesetzt.

5. 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol p. a. (Fluka-A. G.): 0,12 ml werden in 10 ml absolutem Äthylalkohol gelöst. Lösung wöchentlich frisch ansetzen.

6. Tetrachloräthan: Technisches Tetrachloräthan wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

Arbeitsvorschrift

Die entsprechende Luftmenge, die sich jeweils aus der zu erwartenden Konzentration ergibt, wird im Impinger-Gerät (Mine Safety Appliances Co., Pittsburg, USA) durch 4 ml Absorptionsflüssigkeit mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 l/min geleitet. Anschließend wird mit 4 ml H_2O aufgefüllt (erforderlich ist leichtes Neigen des Reaktionsgefäßes, damit alle Flüssigkeitströpfchen, die beim Luftdurchleiten in den oberen Teil des Absorptionsgefäßes geschleudert werden, erfaßt werden). Man neutralisiert mit 2 ml 0,1-n NaOH, versetzt mit 0,05 ml 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol-Reagens und 0,5 ml 0,2-m Hydrogencarbonatlösung, mischt sorgfältig und stellt das Absorptionsgefäß für 1 Stunde in ein Wasserbad von 60° C. Zur Umwandlung des überschüssigen Reagens in 2,4-Dinitrophenol gibt man danach 0,4 ml der 0,2-n Natronlauge in Dioxan hinzu, mischt, kühlt auf Zimmertemperatur ab und schüttelt mit 10 ml Tetrachloräthan das entstandene 2,4-Dinitrophenylamin 2 Minuten lang aus der Reaktionslösung aus. Man läßt 15 Minuten absitzen, hebert die wäßrige Phase ab, filtriert die Tetrachloräthanschicht durch ein Filter und mißt ihre Extinktion beim Absorptionsmaximum von 350 nm oder einer anderen geeigneten Wellenlänge gegen einen Reagenzienleerwert. Wir bestimmten die Extinktion bei 366 nm im Eppendorf-Photometer bei 1 cm Schichtdicke.

Eichkurve, Meßbereich

Nach dieser Vorschrift wurde mit Desmodur H eine Eichkurve aufgestellt. Technisch reines Desmodur H wurde mit Dimethylsulfoxyd zu Lösungen geeigneter Konzentration verdünnt und jeweils 2 ml dieser Lösungen in das Impinger-Gefäß pipettiert. Nach Zugabe von 2 ml 0,1-n HCl wurde $^1/_2$ Stunde stehen gelassen und dann, wie in der Arbeitsvorschrift beschrieben, weitergearbeitet. Aus der linearen Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion wurde ein Berechnungsfaktor ermittelt, mit dessen Hilfe aus den Extinktionen das Ergebnis berechnet werden kann. Im folgenden geben wir einige Beleganalysen an:

Desmodur H, Berechnungsfaktor = 59,7

Gegeben µg/Ansatz	Extinktion	Gefunden µg/Ansatz	Fehler µg/Ansatz
5	0,087	5,2	+ 0,2
10	0,175	10,4	+ 0,4
15	0,254	15,2	+ 0,2
20	0,335	20	± 0
25	0,407	24,3	— 0,6
32,4	0,544	32,4	± 0
37,8	0,634	37,8	± 0
43,2	0,734	43,8	+ 0,6
48,6	0,819	48,8	+ 0,2
54	0,909	54,2	+ 0,2

Wird durch die Eichlösungen vor dem Aufarbeiten Luft durchgeleitet, so werden gleiche Ergebnisse erhalten. Das Lambert-Beersche Gesetz wird bis zu einer Konzentration von 100 µg/Ansatz erfüllt. Bei einer Probenahme von 300 l Luft liegt die untere Erfassungsgrenze bei mindestens 0,002 ppm.

Diskussion

Von allen organischen Lösungsmitteln, die in Hinsicht sowohl auf ihre Eignung als Absorptionsmedium als auch auf ihren Einfluß auf die eigentliche Nachweisreaktion untersucht wurden, erhielten wir nur mit Dimethylsulfoxyd befriedigende Ergebnisse. Die Qualität des angewandten Dimethylsulfoxyds beeinflußt die Höhe des Leerwertes. Wir benutzten ein durch zweimalige Vakuumdestillation gereinigtes technisches Produkt und erhielten eine Leerwertextinktion von 0,065 bis 0,08. Eine vollständige Absorption des Isocyanats aus der Luft wurde, wie entsprechende Versuche gezeigt haben, bei Verwendung eines einzigen Impinger-Gefäßes erreicht.

Die Untersuchungen über den Einfluß der Verseifungsdauer (Zeit zwischen Ziehen der Probe und der Aufarbeitung) ergaben, daß schon nach $^1/_2$ Stunde die Reaktion quantitativ verlaufen ist; längeres Stehen, bis zu 20 Stunden, schadet nicht.

Die Umsetzung des durch Verseifung aus Desmodur H entstehenden Hexamethylendiamins mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol ist von der Zeit abhängig. Wir stellten fest, daß nach einstündigem Erhitzen bei 60° vollständiger Umsatz eingetreten ist und längeres Erhitzen ohne Einfluß bleibt. Daß die Reaktion stattgefunden hat, ist durch eine auftretende Trübung zu erkennen.

Das Spektrum des entstehenden Kondensationsproduktes aus Hexamethylendiamin und 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol wurde zwischen 300 und

400 nm (mμ) im Beckman-Spektralphotometer Modell DU aufgenommen (Abb. 1). Die Stabilität des 2,4-Dinitrophenylamins läßt eine Extinktionsmessung noch nach 24 Stunden zu.

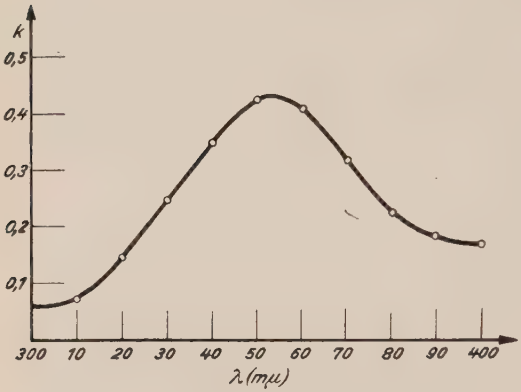


Abb. 1. Spektrum des Kondensationsproduktes aus Desmodur H; 23 μg/Ansatz

Neben unverändertem Desmodur wird mit unserer Methode auch der eventuell in feuchter Luft aufgespaltene, als Amin vorliegende Anteil mitbestimmt. In organischen Lösungsmitteln reagiert Desmodur H mit Hexamethylendiamin zu substituierten Harnstoffen, die durch verd. Säure nicht mehr aufgespalten werden. Ob diese Umsetzung auch schon in der Luft erfolgt, konnten wir nicht feststellen, da wir analytisch keine Unterscheidung zwischen Desmodur H und dem Amin treffen können. Anderweitig vorliegende primäre und sekundäre Amine stören unsere Nachweisreaktion, da sie ebenfalls mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol reagieren.

Herrn *A. Groß* möchte ich für die Hilfe bei der Durchführung der Untersuchungen meinen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Es wird ein empfindlicher Nachweis von Desmodur H in Luft beschrieben. Dieses wird in einer Mischung aus gleichen Teilen Dimethylsulfoxyd und 0,1-n Salzsäure absorbiert und das durch Verseifung entstehende Hexamethylendiamin mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol umgesetzt. Das entstehende Kondensationsprodukt wird mit Tetrachloräthan extrahiert und bei 366 nm photometriert. Einzelheiten der Methode, die sich wahrscheinlich auch auf andere aliphatische Isocyanate übertragen läßt, werden erörtert. Die Empfindlichkeit der Nachweismethode liegt bei 0,002 ppm.

Summary

A sensitive test for Desmodur H in air is described. The material is absorbed in a mixture of equal parts of dimethyl sulfoxide and 0.1 *N* hydrochloric acid and the hexamethylenediamine obtained by saponification is brought into reaction with 1-fluor-2,4-dinitrobenzene. The resulting condensation product is extracted by means of tetrachlorethane and photometrized

at 366 nm. Details of the method, which probably can be translated to other aliphatic isocyanates, are mentioned. The sensitivity of the detection procedure is 0.002 ppm.

Résumé

Description d'une méthode d'identification sensible du Desmodur H dans l'air. Ce produit est absorbé dans un mélange à parties égales de diméthylsulfoxyde et d'acide chlorhydrique 0,1 N et, après saponification, l'hexaméthylènediamine formée est traitée par le fluor-1-dinitro-2,4-benzène. Il se forme un produit de condensation que l'on extrait à l'aide de tétrachloréthane et que l'on dose photométriquement à 366 nm. L'auteur indique les particularités de la méthode qui est, selon toute vraisemblance, également applicable à d'autres isocyanates aliphatiques. La sensibilité de la méthode d'identification est voisine de 0,002 ppm.

Literatur

[1] *H. Ehrlicher*, Zbl. f. Arbeitsmed. u. Arbeitssch. **6**, 138 (1956); *H. Ehrlicher* und *W. Pilz*, Arbeitsschutz H. 12 (1956) und H. 1 (1957), S. 276; *K. Marcali*, Analyt. Chemistry **29**, 552 (1957).

[2] *F. Sanger*, Biochem. J. **39**, 507 (1945).

[3] *F. C. McIntire*, Analyt. Chemistry **25**, 1752 (1953).

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad, India

Micro-Determination of Uranium Using Ammonium Aurintricarboxylate as a Colorimetric Reagent

By

Anil K. Mukherji* and Arun K. Dey

With 1 Figure

(Received March 14, 1958)

Ammonium aurintricarboxylate, aluminon, has found wide application in the determination of aluminium[1], including that in commercial materials and alloys[2]. *Bobtelsky* and *Ben-Bassat*[3] used this reagent for the determination of iron, chromium, and aluminium, by the heterometric method developed by them. Recently, *Mukherji* and *Dey*[4] reported the formation of colored lakes of various inorganic cations with the reagent and suggested further applications of aluminon in colorimetric analysis. They have made a detailed study of the chelates of copper (2)[5], iron (3)[6], and beryllium (2)[7] with aluminon and have used the colorations for the microdetermination of these metals[8–10].

Dey and coworkers[11] carried out a detailed search for reagents suitable for the colorimetric determination of uranium and thorium, and have tried alizarin red S[12], chromotropic acid[13], rhodizonic acid[14], quinalizarin[15], *p*-dimethylamino-benzal-rhodanine[16], dithioxamide[17], and 2 : 4 hydroxy-5-chloro-acetophenone[18] for this purpose. They have worked out details for the colorimetric determination of uranium, using chromotropic acid[19], and alizarin red S[20], as the chromophoric reagents.

In an earlier paper[21], it has been reported that uranyl ion forms an 1 : 1 chelate with ammonium aurintricarboxylate, having maximum absorption at 540 nm (mμ). We have also emphasized that physicochemical measurements must be carried out in extremely dilute solutions, in view of the behaviour of ammonium aurintricarboxylate as a colloidal electrolyte[22].

* Present Address: Coates Chemical Laboratory, Louisiana State University, Baton Rouge 3, La., USA.

In this paper are described our experiments on the use of aluminon for the colorimetric determination of uranium, when present in small amounts.

Experimental Part

Materials

Solution of uranyl sulfate (BDH Analar) and of ammonium aurintricarboxylate (BDH Reagent) were prepared in carbon dioxide free water and standardised as usual. As the quality of the reagent is of importance, it may be mentioned that the aluminon used was prepared by the method of *Smith, Sager* and *Siewers*[23], as was ascertained from the manufacturer[24]. All other chemicals used were of reagent grade.

Procedure

For optical measurements, a Unicam SP 500 Spectrophotometer was used with 10-mm glass cells supplied by the manufacturers. Where necessary, a Klett-Summerson Photoelectric Colorimeter was used with standard Klett filters. The solutions were placed in Klett test tubes of uniform diameters. p_H measurements were made with an L & N line-operated p_H meter having the glass and calomel electrodes supplied with the instrument. All experiments were performed in an air-conditioned room maintained at a constant temperature of 25° C.

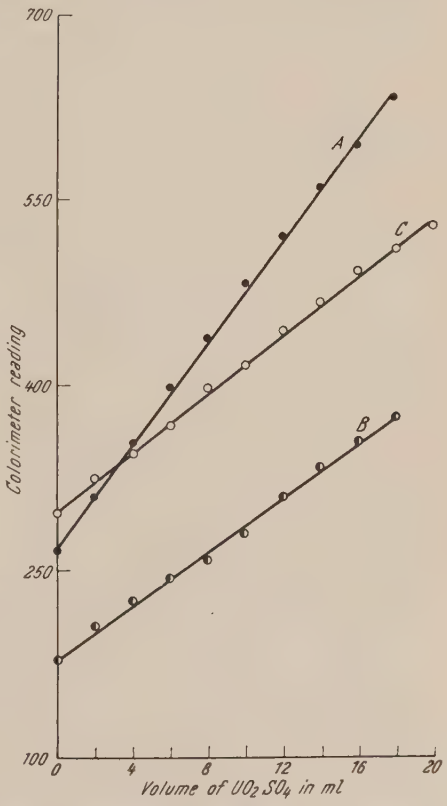


Fig. 1. Conformity to Beer's Law. In all instances, a No. 54 green Filter with transmission from 520 to 580 nm was used. The concentration of the uranyl sulfate solution was 0.0001-molar for curves *A* and *B* and half that much for curve *C*. The concentration of the aluminon reagent was 0.002-molar for curve *A* and 0.005-molar for *B* and *C*. Twenty millilitres of reagent were taken in the instance of curve *A*, but 10 ml for *B* and *C*

Conformity to Beer's Law

To a fixed volume of the reagent solution were added varying volumes of uranyl sulfate solution and the total volume was then made up to 50 ml by the addition of water. The mixtures were allowed to

stand for 15 minutes to attain equilibrium. It was found that the systems obeyed Beer's law in the range of 10 to 270 p. p. m. of uranium. The color intensity was measured with the photoelectric colorimeter with an appropriate green filter. The results are summarized by the curves of Fig. 1.

Stability of Color at Room Temperature

A mixture containing 0.00005 m uranyl sulfate and 0.0001 m aluminon at a p_H of 4.9 retained its absorbance even after 72 hours of standing at room temperature.

Influence of Temperature

The color intensity has been found to decrease above 30° C as shown by Table I, and the lake has a tendency to separate out.

Table I. Influence of Temperature
Concentration of uranyl sulfate, 0.00005 m; Concentration of aluminon, 0.0001 m; p_H of the mixture, 4.9

Temperature °C	20	25	30	35	40	45
Absorbance per cm (540 nm)	0.580	0.580	0.580	0.575	0.570	0.565

Influence of p_H

The color was stable between p_H 4.9 to 7.0, as may be seen from Table II.

Table II. Absorbance and p_H
Concentration of uranyl sulfate, 0.00005 m; Concentration of aluminon, 0.0002 m; Temperature, 25° C

p_H	3.0	4.9	6.3	7.0	8.0	9.0
Absorbance per cm (540 nm)	0.700	0.840	0.840	0.840	0.780	0.360

Sensitivity of the Reagent

The lowest concentration of uranium that can be detected by aluminon is 10 p. p. m.

Influence of Foreign Ions

The influence of various cations and anions was studied with the spectrophotometer and the tolerance limits were determined. For tolerance limit has been chosen that concentration of the foreign ion which affects the absorbance of the system under investigation by less than ± 2 per cent. The results are listed in Table III.

Table III. Tolerance Limits for Foreign Ions

Concentration of uranyl sulfate, 0.00005 m or 13 p. p. m.; Concentration of aluminon, 0.0001 m; p_H of the mixtures, 5.5 ± 0.5; Temperature, 25° C

Foreign Ion	Added as	Concentration of Ion p. p. m.	Observed Change in Absorbance %	Tolerance Limit p. p. m.
Ag^+	$AgNO_3$	43	+ 3.5	
		22	+ 2	22
Tl^+	Tl_2SO_4	163	— 3.5	
		82	— 2	82
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	83	+ 4.5	
		30	+ 2	30
Hg_2^{2+}	$Hg_2(NO_3)_2$	160	— 10	
		20	— 2	20
Hg^{2+}	$HgCl_2$	80	— 5	25
		25	— 2	25
Cu^{2+}	$CuSO_4$	Interferes at all concentrations		0
Bi^{3+}	$Bi_2(C_2O_4)_3$	80	Turbid	0
Cd^{2+}	$CdCl_2$	48	+ 7	
		12	+ 2	12
AsO_3^{3-}	H_3AsO_3	125	— 3.5	
		63	— 2	63
Sb^{3+}	$SbCl_3$	57	Turbid	0
Fe^{3+}	$FeCl_3$	Interferes at all concentrations		0
Fe^{2+}	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$	Interferes at all concentrations		0
Al^{3+}	$Al(NO_3)_3$	Interferes at all concentrations		0
Cr^{3+}	$CrCl_3$	20	+ 4	
		8	+ 2	8
Mn^{2+}	$MnSO_4$	220	+ 1	
		110	+ 0.5	Large excess
Zn^{2+}	$ZnSO_4$	250	+ 3	
		125	+ 1.5	Large excess
Ni^{2+}	$NiSO_4$	115	+ 4	
		58	+ 2	58
Co^{2+}	$CoSO_4$	100	+ 3	
		75	+ 2	75

(Continuation of Table III)

Foreign Ion	Added as	Concentration of Ion p. p. m.	Observed Change in Absorbance %	Tolerance Limit p. p. m.
Ba^{2+}	$BaCl_2$	55	+ 7	
		14	+ 2	14
Sr^{2+}	$SrCl_2$	70	+ 5	
		28	+ 2	28
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2$	40	+ 3.5	
		20	+ 2	20
Mg^{2+}	$MgSO_4$	20	+ 3	
		15	+ 2	15
Be^{2+}	$BeSO_4$	Interferes at all concentrations		0
Th^{4+}	$ThCl_4$	Interferes at all concentrations		0
Zr^{4+}	$ZrO(NO_3)_2$	Interferes at all concentrations		0
Ce^{3+}	$Ce_2(SO_4)_3$	Interferes at all concentrations		0
Ce^{4+}	$Ce(SO_4)_2$	Interferes at all concentrations		0
WO_4^{2-}	Na_2WO_4	10	— 10	0
MoO_4^{2-}	$(NH_4)_2MoO_4$	7	— 13	0
VO_3^-	NH_4VO_3	2	— 15	0
SeO_4^{2-}	K_2SeO_4	57	— 5	
		24	— 2	24
TeO_3^{2-}	K_2TeO_3	70	— 10	
		10	— 2	10
CO_3^{2-}	K_2CO_3	24	— 5	
		8	— 2	8
SO_4^{2-}	K_2SO_4	140	— 0.5	Large excess
Cl^-	KCl	280	— 1	Large excess
Br^-	KBr	320	— 2	Large excess
I^-	KI	100	— 3	
		75	— 2	75
ClO_3^-	$KClO_3$	100	— 4	
		50	— 2	50
BrO_3^-	$KBrO_3$	150	— 2	Large excess

(Continuation of Table III)

Foreign Ion	Added as	Concentration of Ion p. p. m.	Observed Change in Absorbance %	Tolerance Limit p. p. m.
IO_3^-	KIO	70	— 7	
		20	— 2	20
F^-	NaF	76	— 10	
		12	— 2	12
SiO_3^{2-}	Na_2SiO_3	120	— 0.5	Large excess
Citrate	Na_3Cit	76	— 10	
		11	— 2	11
Tartrate	Na_2Tart	60	— 11	
		10	— 2	10
Oxalate	$(NH_4)_2C_2O_4$	35	— 10	
		6	— 2	6
NO_3^-	KNO_3	200	— 0.5	Large excess
CNS^-	KCNS	40	— 4	
		12	— 2	12
PO_4^{3-}	Na_2HPO_4	38	— 5	
		12	— 2	12
$S_2O_8^{2-}$	$K_2S_2O_8$	77	3	
		50	2	50
HCO_3^-	$NaHCO_3$	24	— 5	
		8	— 2	8
$S_2O_3^{2-}$	$Na_2S_2O_3$	90	— 3	
		45	— 2	45
Acetate	$NaC_2H_3O_2$	50	— 4	
		25	— 2	25
$B_4O_7^{2-}$	$Na_2B_4O_7$	49	— 10	
		9	— 2	9

Recommended Procedure

The interfering substances should be removed by the usual methods[25,26]. The solution of the pure uranyl salt, as chloride, nitrate or sulfate or an aliquot portion may then be treated directly with a freshly prepared aqueous solution of aluminon. The reagent should be added in 50-fold molar excess. The temperature should be kept within 20° to 30° C, and the p_H at 5.5 ± 0.5. The color intensity may be measured with a spectrophotometer or with a photoelectric colorimeter with appropriate green filter.

Summary

The formation of a colored chelate between UO_2^{2+} and ammonium aurintricarboxylate has been used for the colorimetric determination of uranium on a microscale. The chelate has a maximum of absorbance at 540 nm (μm). The stability of the color with time, temperature, and p_H has been studied. The interferences by a large number of cations and anions have been investigated, and the tolerance limit has been determined for each ion. It is recommended that a 50-fold molar excess of the reagent should be added, the p_H maintained at 5.5 ± 0.5, and the temperature held between 20° to 30° C.

Zusammenfassung

Die Bildung eines gefärbten Chelatkomplexes aus Uranylion und Ammoniumaurintricarboxylat (Aluminon) läßt sich mit Vorteil für die Mikrobestimmung von Uran verwenden. Dieser Komplex hat ein Absorptionsmaximum bei 540 nm. Die Beständigkeit der Farbe gegenüber Zeit, Temperatur und p_H wurde untersucht. Die störende Wirkung einer großen Zahl von Kationen und Anionen und deren Toleranzgrenze wurde quantitativ bestimmt. Es wird empfohlen, bei der Durchführung der Reaktion einen 50fachen Überschuß des Reagens zu verwenden, ein p_H von $5{,}5 \pm 0{,}5$ und eine Temperatur von 20 bis 30° einzuhalten.

Résumé

Il est possible d'utiliser avantageusement la formation d'un complexe chélaté coloré de l'ion uranyle et du tricarboxylate d'aurinammonium (Aluminon) pour le microdosage de l'uranium. Ce complexe présente un maximum d'absorption à 540 nm. On a étudié la stabilité de la couleur en fonction du temps, de la température et du p_H. L'action perturbatrice d'un grand nombre de cations et d'anions et les limites de tolérance correspondantes ont été déterminées quantitativement. Il est recommandé d'effectuer la réaction avec un excès de réactif 50 fois supérieur à la quantité nécessaire, à un p_H de $5{,}5 \pm 0{,}5$ et de maintenir une température de 20 à 30°.

Bibliography

[1] *W. C. Johnson*, Organic Reagents for Metals. New York: Chemical Publishing Co. 1955.

[2] *D. K. Banerjee*, Analyt. Chemistry **29**, 55 (1957).

[3] *M. Bobtelsky* and *A. Ben-Bassat*, Analyt. Chim. Acta **14**, 439 (1956).

[4] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, Z. analyt. Chem. **152**, 424 (1956).

[5] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, Analyt. Chim. Acta **18**, 324 (1958).

[6] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, J. Indian Chem. Soc. **35**, 237 (1958).

[7] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, Z. physik. Chem. (in press).

[8] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, Analyt. Chim. Acta **18**, 546 (1958).

[9] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, Proc. Natl. Acad. Sci., India **26 A**, 138 (1957).

[10] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, Chim. analytique **40**, (in press).

[11] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, Proc. Ind. Sci. Cong. **44** (3), 70 (1957).

[12] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, Proc. Natl. Acad. Sci., India **26 A**, 242 (1957).
[13] *K. C. Mathur* and *A. K. Dey*, Z. analyt. Chem. **154**, 347 (1957).
[14] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, Chim. analytique **39**, 148 (1957).
[15] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, Z. analyt. Chem. **155**, 417 (1957).
[16] *S. K. Banerji* and *A. K. Dey*, Chim. analytique **40**, 202 (1958).
[17] *S. K. Banerji* and *A. K. Dey*, J. prakt. Chem. (4), **6**, 62 (1958).
[18] *S. K. Banerji* and *A. K. Dey*, Z. analyt. Chem. **159**, 293 (1958).
[19] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, J. Indian Chem. Soc. **35**, 113 (1958).
[20] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, Z. analyt. Chem. **160**, 98 (1958).
[21] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, J. Inorg. Nucl. Chem. **6**, 314 (1958).
[22] *A. K. Mukherji* and *A. K. Dey*, J. Colloid Sci. **13**, 99 (1958).
[23] *W. H. Smith*, *E. E. Sager* and *I. J. Siewers*, Analyt. Chemistry **21**, 1334 (1949).
[24] British Drug Houses Ltd., Poole, Private Communication, December 1956.
[25] *F. D. Snell* and *C. T. Snell*, Colorimetric Methods of Analysis. New York: Van Nostrand. 1928.
[26] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd ed. New York: Interscience. 1950.

Aus dem Hauptlaboratorium der Neunkircher Eisenwerk A. G.,
Neunkirchen/Saar

Die Analyse von Oxydeinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich

Die Bestimmung von Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd

Von

S. Meyer und O. G. Koch

(Eingegangen am 17. März 1958)

Auf die Bedeutung der Gefügeanalyse von Stahl im allgemeinen und der Bestimmung des Gehaltes an Schlacken- bzw. Oxydeinschlüssen und deren chemischer Zusammensetzung im besonderen soll hier nicht näher eingegangen werden, da dies bereits an anderen Stellen[1–4] eingehend erfolgte. An befriedigenden Arbeitsvorschriften für die Analyse von Oxydeinschlüssen besteht aber ein Bedarf, weshalb nachfolgend ein derartiges Verfahren beschrieben wird.

Für die Analyse isolierter Gefügebestandteile wurden anfangs mikrochemische Methoden verwendet[5], bei denen 10 bis 100 mg Substanz als Einwaage dienten. Später wurden Bestimmungsmethoden für kleinere Einwaagen von etwa 1 bis 20 mg ausgearbeitet, die auch heute noch in Verwendung sind[1,3,6,10]. Bei der Isolierung der Oxydeinschlüsse in Stahl fallen im allgemeinen Mengen von etwa 0,1 bis 3 mg an[1,2,4,6–9], wobei man bei unlegierten Stählen meist nur etwa 0,1 bis 1 mg erhält, von denen überdies nur ein Teil für die mikrochemische Analyse zur Verfügung steht. Für so geringe Substanzmengen, wie sie bei unseren Untersuchungen fast durchwegs anfallen (0,1 bis 0,6 mg), sind die bisher angegebenen, auf naßchemischem Wege durchzuführenden mikrochemischen Verfahren häufig unbefriedigend. Dies gilt sowohl für Verfahren, bei denen von einer größeren Einwaage ausgegangen und ein aliquoter Teil der auf ein bekanntes Volumen aufgefüllten Probe für die meist photometrische Bestimmung der einzelnen Elemente verwendet wird, als auch für die in letzter Zeit angegebenen Analysenschemen

mit klassischen Trennungsoperationen durch Fällung und Filtration[6,10]. Um für die eingangs erwähnten mikrochemischen Bestimmungsmethoden die notwendige Probemenge von etwa 1 bis 20 mg zu erhalten, wäre es daher erforderlich, das Isolierungsverfahren zeitlich zu verlängern oder mehrmals an derselben Stahlprobe zu wiederholen, was aber aus verschiedenen Gründen nicht immer möglich bzw. unerwünscht ist.

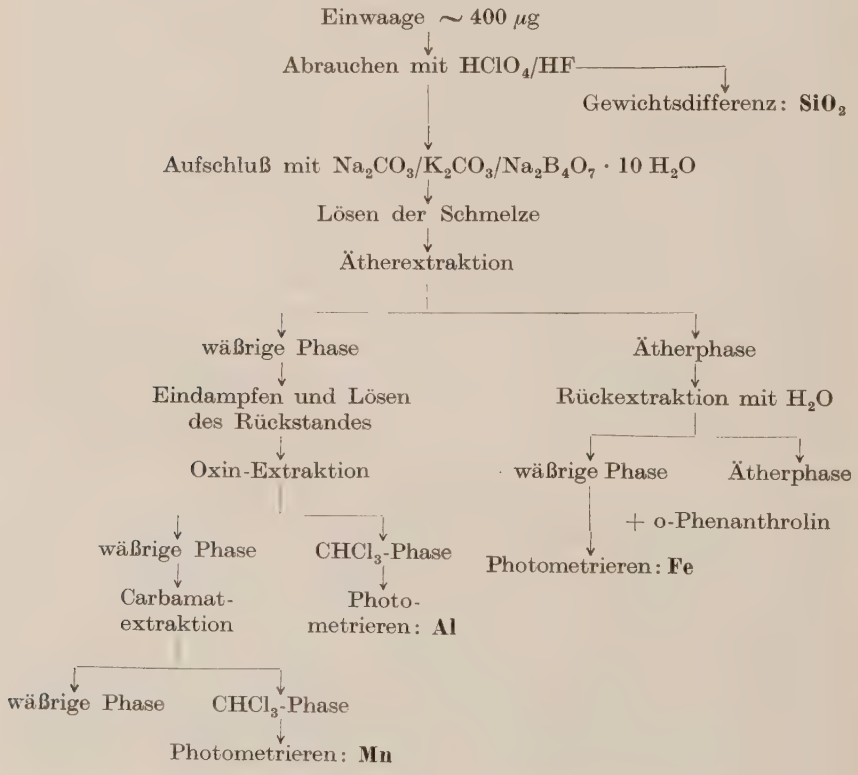
Die Folge davon ist, daß die Analyse der Oxydeinschlüsse zur Hauptsache auf spektrochemischem Wege durchgeführt wird[1,6–9,11,12]. Wenn dafür größere Probemengen zur Verfügung stehen, werden Elektrodenpreßlinge verwendet, meist führt man die Analyse aber mittels Lösungsspektralanalyse durch. Während man anfangs hierfür Einwaagen von 0,5 bis 2 mg verwendete[1], finden derzeit in der Regel 0,3 bis 0,8 mg[7–9], in Ausnahmefällen, wenn besonders wenig Material zur Verfügung steht, bis herab zu 0,05 mg[7,8] als Einwaage Anwendung. Die Analysendauer bei der spektrochemischen Bestimmung betrug anfangs 5 bis 6 Proben/Tag[1], während jetzt 10 Proben/8 Stunden[7,8] bzw. 12 Proben/6 Stunden[9] von einem Analytiker durchgeführt werden können. Als relativer Fehler dieser Bestimmungsverfahren werden $\pm$ 3%[7,8] bzw. $\pm$ 8%[9] für Einwaagen von 0,3 bis 0,8 mg angegeben; er vergrößert sich für kleinere Einwaagen.

Für die mikrochemische Analyse wird demgegenüber eine Analysendauer von 8 Stunden für 1 Probe angegeben[1,8], wobei der relative Fehler der Einzelbestimmung wesentlich größer als bei der spektrochemischen Bestimmung sein soll. Bei der Analyse von Oxydeinschlüssen werden vorwiegend Si, Al, Fe und Mn und weniger häufig Ca, Mg, Cr, V und Ti bestimmt. Obwohl nun die Analyse von Oxydeinschlüssen auf spektrochemischem Wege auf befriedigende Weise durchgeführt werden kann, wird in den früher zitierten Arbeiten stets betont, daß daneben geeignetere, weniger zeitraubende und dennoch genaue mikrochemische Verfahren, als sie derzeit zur Verfügung stehen, erwünscht wären. Der Bedarf an solchen mikrochemischen Methoden hat vor allem zwei Gründe: einerseits besitzt nicht jedes Laboratorium eine geeignete spektrographische Einrichtung, zum anderen sollen die spektrochemischen Verfahren neben makrochemischen auch durch mikrochemische Methoden geeicht und zeitweise überprüft werden, wie dies andernorts[7,8] ebenfalls durchgeführt wird.

Wenn nur 0,1 bis 1 mg an Probematerial zur Verfügung steht, können mikrochemische Methoden mit klassischen Trennungsoperationen (Fällung, Filtration) nicht mehr angewendet werden. Im Mikrogrammbereich muß die spurenanalytische Arbeitstechnik[13–20] angewendet werden, um zu einem Erfolg zu gelangen. Bei der geringen Einwaage kann auch nach dem Lösen der Probe nicht auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt

und für die meist photometrische Bestimmung des Einzelelementes jeweils ein aliquoter Teil entnommen werden, da dieser dann nur mehr eine unter der Bestimmungsgrenze liegende Menge des betreffenden Einzelelementes enthält. Vielmehr muß die Gesamtmenge des in der Einwaage enthaltenen Einzelelementes der Bestimmung zugeführt werden. Im Hinblick darauf eignen sich zur Durchführung derartiger Trennungen im Mikrogrammbereich am besten Extraktionsverfahren[13–20]. Allgemein muß bei der Aufstellung derartiger Trennungsgänge darauf geachtet werden, daß bei den einzelnen Operationen nicht durch das Hinzufügen von Reagenzien eine Störung bei den nachfolgenden Elementen auftritt, da eine Abtrennung der störenden Verbindung meist schwierig und mit klassischen Mitteln nicht möglich ist. Im nachfolgenden wird ein Analysengang beschrieben, in dem durch Aneinanderreihen von Bestimmungs- und Extraktionsverfahren jeweils ein Element von den übrigen quantitativ abgetrennt und der Bestimmung zugeführt wird. Die Arbeitsweise ist aus dem Analysenschema ersichtlich.

Analysenschema



Arbeitsvorschrift

Reagenzien

o-Phenanthrolin, 0,5%ige wäßrige Lösung (mit 10% Methanol).

Hydroxylaminhydrochlorid, 10%ige wäßrige Lösung.

Natriumacetatpuffer, 25%ige wäßrige Lösung.

8-Hydroxychinolin (Oxin), 1%ig in Chloroform.

Ammoniumacetatpuffer; Stammlösung: 54,8 g Ammoniumacetat, 21,8 g Natriumacetat und 1,2 ml Eisessig mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen; Pufferlösung: Von der Stammlösung wird eine Verdünnung mit Wasser (1 : 5) verwendet.

Natriumdiäthyldithiocarbamat, 5%ige wäßrige Lösung.

Wasserstoffperoxyd, 30%ig.

Diäthyläther (redest.).

Chloroform (redest.).

Konz. Perchlorsäure, konz. Flußsäure, konz. Salzsäure, konz. Salpetersäure.

6-n Salzsäure.

6-n Ammoniak.

Aufschlußgemisch: 3 Teile Na_2CO_3 sicc. + 3 Teile K_2CO_3 sicc. + 4 Teile Borax.

Spezialindikatorpapier mit 0,2-p_H-Stufen.

Kieselsäure

400 μg der isolierten Oxydeinschlüsse werden in einen Mikroplatintiegel eingewogen, man fügt mit einer Kapillarpipette einen Tropfen ($\sim$ 10 μl) konz. Perchlorsäure und mittels einer mit Paraffin überzogenen Kapillare (oder Polyäthylentropfer) 2 Tropfen ($\sim$ 20 μl) konz. Flußsäure hinzu und raucht auf dem Mikro-Universalheizblock[16] ab. Danach wird im elektrischen Muffelofen 15 Minuten lang bei 850° C geglüht; man läßt im Exsikkator auskühlen und wiegt anschließend aus. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem in der Probe vorhandenen SiO_2.

Eisenoxyd

Der im Platintiegel verbliebene Rückstand wird mit 80 mg Aufschlußgemisch bedeckt und mittels eines Porzellangasbrenners vorsichtig aufgeschlossen. Die abgekühlte Schmelze wird mit 1 bis 2 Tropfen dest. Wasser benetzt, durch tropfenweisen Zusatz von 6-n Salzsäure und konz. Salzsäure gelöst und die Lösung quantitativ in einen 50- bis 100-ml-Schütteltrichter übergeführt. Die Lösung wird auf ein Volumen von etwa 30 ml gebracht und soll 6-n salzsauer sein. Durch Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Wasserstoffperoxyd und kurzes Durchschütteln ($\sim$ 5 Sekunden) der Lösung wird das Eisen vollständig zu 3-wertigem Eisen oxydiert.

Man fügt 15 ml Diäthyläther (mit 6-n Salzsäure gesättigt) hinzu und schüttelt 1 Minute lang. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase in einen zweiten Schütteltrichter abgelassen. Man fügt einen Tropfen Wasserstoffperoxyd hinzu und extrahiert noch einmal mit 10 ml Diäthyläther. Bei größeren Eisenmengen wird die Extraktion mit einem Tropfen Wasserstoffperoxyd und 10 ml Äther ein drittes Mal wiederholt. Die wäßrige Phase wird in eine Quarzschale (50 ml Inhalt) mit Ausguß abgelassen, mit 2 bis 3 Tropfen konz. Salpetersäure versetzt und auf dem Porzellansandbad bzw. Porzellan- oder Glaswasserbad mit Hilfe eines Mikro-Oberflächenverdampfers aus Quarz zur Trockene eingedampft.

Aus den vereinigten Ätherextrakten wird das Eisen mit dest. Wasser rückgeschüttelt. Hierzu wird die Ätherphase dreimal mit je 1,8 bis 2 ml dest. Wasser 1 Minute lang extrahiert und die drei wäßrigen Auszüge in einen geeichten Mischzylinder (10 ml Inhalt) mit Schliffstopfen abgelassen. Zur wäßrigen, das Eisen enthaltenden Lösung fügt man 1 ml Hydroxylamin- und 1 ml Natriumacetatpufferlösung und stellt durch tropfenweisen Zusatz mit etwa 3-n Salzsäure bzw. 3-n Ammoniak unter Tüpfeln mit Spezialindikatorpapier auf p_H 3,5 ein. Die Lösung wird nun 1 Minute lang kräftig geschüttelt, um noch vorhandenes Wasserstoffperoxyd zu zerstören. Danach fügt man 1 ml o-Phenanthrolinlösung hinzu, bringt durch Auffüllen mit dest. Wasser bis zur Marke auf ein Volumen von genau 10 ml und mischt gut durch. Nach 10 Minuten erfolgt die Messung der Extinktion gegen dest. Wasser bei 480 bis 520 nm.

In Tabelle 1 sind die bei verschiedener Einwaage und Küvettenschichtdicke bestimmbaren Gehaltsbereiche der einzelnen Elemente (nach den entsprechenden Eichkurven) zusammengestellt; daraus kann die jeweils notwendige Küvettenschichtdicke entnommen werden. Liegen bei einer Einwaage von 400 μg Gehalte über 20% FeO und 75% Al_2O_3 vor, so verwendet man entweder eine 0,5-cm-Küvette oder einen aliquoten Teil des isolierten Elementes.

Tabelle 1. Die bestimmbaren Gehaltsbereiche in Abhängigkeit von Einwaage und Küvettenschichtdicke

Einwaage μg	Küvettenschichtdicke, cm	Bestimmbare Gehalte, %		
		FeO	Al_2O_3	MnO
400	1	0,3 —21	1,2— 75	3,3—100
	2	0,2 —10	0,6— 37	1,8— 50
	5	0,06— 4	0,3— 15	0,7— 20
200	1	0,6 —40	2,5—100	7 —100
	2	0,4 —20	1,5— 70	4 —100
	5	0,2 — 8	0,6— 30	1,5— 40

Tonerde

Der Eindampfrückstand der wäßrigen Phase von der Eisenabtrennung wird in der Quarzschale mit 3 bis 5 Tropfen konz. Salzsäure und tropfenweisem Zusatz von dest. Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und quantitativ in einen 50- bis 100-ml-Schütteltrichter übergeführt. Das Volumen der Lösung soll etwa 30 ml betragen. Man fügt 1 ml Ammoniumacetatpufferlösung hinzu und stellt mit 6-n Ammoniak auf p_H 5,0 ein. Dann extrahiert man 1 Minute lang mit 10 ml Oxinlösung und läßt nach der Phasentrennung die Chloroformphase in einen 25-ml-Meßkolben ab. Der p_H-Wert der Extraktionslösung wird nachgeprüft und die Extraktion noch zweimal mit je 5 ml Oxinlösung wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden mit Oxinlösung bis zur Marke aufgefüllt und nach gutem Durchmischen die Extinktion gegen Oxinlösung bei 395 nm gemessen. Küvettenschichtdicke s. Tabelle 1.

Manganoxyd

Die von der Aluminiumextraktion verbliebene wäßrige Lösung wird mit 6-n Ammoniak auf p_H 5,4 eingestellt, mit 2 ml Carbamatlösung versetzt und 10 Sekunden kräftig geschüttelt. Dann extrahiert man 1 Minute lang mit 10 ml Chloroform und läßt die organische Phase nach der Phasentrennung in einen 25-ml-Meßkolben ab. Der p_H-Wert wird korrigiert, 1 ml Carbamatlösung hinzugegeben, mit 5 ml Chloroform extrahiert und die organische Phase in den Meßkolben abgelassen. Die Extraktion wird noch einmal mit 1 ml Carbamatlösung und 5 ml Chloroform wiederholt und schließlich der Meßkolben mit Chloroform bis zur Marke aufgefüllt. Nach gutem Durchmischen erfolgt die Messung der Extinktion bei 500 nm gegen Chloroform. Küvettenschichtdicke siehe Tabelle 1.

Für die zu bestimmenden Elemente muß stets ein Blindwert durchgeführt und vom Analysenergebnis in Abzug gebracht werden.

Den beschriebenen Analysengang muß man auch dann einhalten, wenn z. B. nur Al oder Mn allein bestimmt werden soll, da die vorhergehenden Elemente stören. Falls Aluminium nicht extrahiert und bestimmt wird, so muß vor der p_H-Einstellung und Extraktion des Mangans noch 1 ml Ammoniumacetatpufferlösung zugefügt werden. Grundsätzlich läßt sich auch das Mangan vor dem Aluminium extrahieren. In diesem Fall muß die Lösung vor der Einstellung auf p_H 5,4 noch mit 0,15 bis 0,20 ml 20%iger Ammoniumtartratlösung versetzt werden. Durch Versuche konnte festgestellt werden, daß in Abwesenheit von Tartrat stets zu niedrige Aluminiumwerte erhalten werden. Diese Aluminiumverluste sind auf das teilweise Ausfallen von Aluminiumhydroxyd infolge der starken p_H-Verschiebung durch das zugesetzte Natriumdiäthyldithiocarbamat zurückzuführen. Da aber bereits kleine

Mengen Tartrat die Reaktion des Oxins mit Aluminium verzögern, so daß man niedrigere Extinktionen erhält, muß bei einer solchen Arbeitsweise die Aluminiumeichkurve mit dem gleichen Tartratzusatz aufgestellt werden.

Manchmal treten bei der Extraktion des Aluminiums mit Oxin kleine Mengen an Emulsionen auf, die sich aber leicht durch Schwenken des Schütteltrichters oder besser noch durch Rühren mit einem Glasstab in beide Phasen trennen lassen.

Eine grundsätzliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Anwendung des Verfahrens ist die Beachtung der allgemeinen Arbeitsregeln der Spurenanalyse[13–20]. Diese beziehen sich auf die Verwendung reinster und nachgereinigter p. a.-Reagenzien, redestillierter Säuren, organischer Lösungsmittel und bidest. Wassers, peinlichste Sauberkeit des Arbeitsplatzes und der Geräte und die möglichste Vermeidung metallischer Einrichtungsgegenstände.

Die gebrauchten organischen Lösungsmittel können durch Redestillation regeneriert werden. Dabei darf jedoch das Redestillat aus den Oxinrückständen nur für Oxinextraktionen, dieses von Carbamatrückständen nur für Carbamatextraktionen wieder verwendet werden. Der Abfalläther wird zunächst mit Wasser gewaschen und anschließend so lange mit 10%iger Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, bis beim Schütteln mit Kaliumjodid-Stärkelösung keine Blaufärbung mehr entsteht. Danach destilliert man den Äther ein- bis zweimal, wobei in den Destillierkolben noch einige Kristalle Eisen(II)-sulfat gegeben werden, um Unfälle durch eventuell gebildetes Peroxyd zu vermeiden.

Ergebnisse

Durch genau eingestellte Stammlösungen der einzelnen Elemente wurde das hier beschriebene Analysenverfahren sowohl hinsichtlich der Einzelbestimmungen als auch hinsichtlich der Trennung der einzelnen Elemente voneinander aus einem Lösungsgemisch überprüft (siehe Tabelle 2). Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß der relative Fehler im Mittel innerhalb $\pm$ 5% für alle Elemente liegt. Die darin angegebenen Werte in μg/ml sind die Gehalte des nach der Arbeitsvorschrift zur photometrischen Bestimmung aufgefüllten Endvolumens an dem betreffenden Element.

Aus den Ergebnissen (Tabelle 3) der Analyse eines synthetischen Oxydgemisches geht hervor, daß der auf Einzeleinwaagen bezogene relative Fehler etwa $\pm$ 5 bis 10% beträgt. Zum Vergleich wurde eine Einwaage von 2 mg auf ein Volumen von 25 ml Probelösung gebracht und davon jeweils 5 ml (entsprechend 400 μg Einwaage) der Analyse zugeführt, um den Einfluß der Einzeleinwaage und der Inhomogenität des Oxydgemisches auf das Analysenergebnis festzustellen und damit

den oben angeführten relativen Fehler besser beurteilen zu können. Man sieht, daß der relative Fehler in diesem Fall innerhalb $\pm$ 5% liegt.

Tabelle 2. Überprüfung des Verfahrens mit Stammlösungen

Vorgelegt, µg/ml			Gefunden, µg/ml			Relativer Fehler, %		
Fe	Al	Mn	Fe	Al	Mn	Fe	Al	Mn
0,3	—	—	0,3	—	—	0	—	—
0,8	—	—	0,81	—	—	+ 1,3	—	—
2,5	—	—	2,6	—	—	+ 4	—	—
3,0	—	—	2,9	—	—	— 3,3	—	—
6,0	—	—	6,15	—	—	+ 2,5	—	—
—	1,4	—	—	1,38	—	—	— 2,8	—
—	2,4	—	—	2,4	—	—	0	—
—	2,4	—	—	2,42	—	—	+ 1	—
—	4,0	—	—	4,04	—	—	+ 1	—
—	—	1	—	—	0,98	—	—	— 2
—	—	2	—	—	1,98	—	—	— 1
—	—	2	—	—	1,90	—	—	— 5
—	—	4	—	—	3,88	—	—	— 3
2	2	1,5	1,98	2,1	1,55	— 1	+ 5	+ 3,5
4	2	1,5	4,15	2,01	1,44	+ 3,7	+ 0,5	— 4
2	4	1,5	2,1	3,8	1,44	+ 5	— 5	— 4
4	4	1,5	4,05	3,9	1,43	+ 1,3	— 2,5	— 5
2	4	4	2,15	4,16	4,1	+ 7,5	+ 4	+ 2,5
4	4	4	3,83	4,02	3,98	— 4	+ 0,5	— 0,5

Tabelle 3. Analyse eines synthetischen Oxydgemisches
Zusammensetzung: 29% SiO_2, 30% Al_2O_3, 13,5% FeO, 7,7% MnO

Gefunden, %				Relativer Fehler, %				Bemerkungen
SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	
28	29	14	7,1	— 3,4	— 3,3	+ 4	— 7,5	Analysenwerte aus Einzeleinwaagen von je 400 µg
30	31	14	7,3	+ 3,4	+ 3,3	+ 4	— 5	
30	28	13	7,2	+ 3,4	— 6,6	— 4	— 6,3	
31	27	13	7,4	+ 6,9	— 10	— 4	— 3,8	
—	29	13	7,6	—	— 3,3	— 4	— 1,3	Analysenwerte von 400 µg äquivalenten, aliquoten Teilen (5 ml) der auf 25 ml aufgefüllten Probelösung von 2 mg Einwaage
—	30	13	7,8	—	0	— 4	+ 1,3	
—	31	13	7,4	—	+ 3,3	— 4	— 3,8	
—	29	14	7,3	—	— 3,3	+ 4	— 5	

Die Brauchbarkeit des hier beschriebenen Verfahrens für die Analyse von Oxydeinschlüssen wird in Tabelle 4 gezeigt. Aus einigen nichtlegierten Stahlproben wurden die Oxydeinschlüsse nach dem Verfahren

Tabelle 4. Bestimmung der Oxydeinschlüsse in nichtlegierten Stählen

Probe Nr.	Oxyd-einschluß-gehalt, %	Zusammensetzung, %				Summe %	Sauerstoffgehalt, %			Al_2O_3, %	
		SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO		als Oxyd gebunden, errechnet	Gesamt-O_2-Gehalt, nach Heißextraktionsverfahren bestimmt	gelöster Sauerstoff	aus Oxyd-einschlüssen berechnet	naßchemisch bestimmt
1	0,0081	22	66	5,0	Sp.	93	0,0034	0,0035	0,0001	0,005	0,004
	0,0077	20	64	4,3	Sp.	88,3					
Rel. Fehler, %*		± 5	± 1,4	± 8	—	± 2,5					
2	0,0055	16	71	5,9	Sp.	92,9	0,0025	0,0035	0,0010	0,004	0,004
	0,0062	17	67	6,9	Sp.	90,9					
Rel. Fehler, %*		± 3	± 3	± 8	—	± 1,1					
3	0,0124	39	42	6,8	1,8	89,6	0,0051	0,0058	0,0007	0,005	0,004
	0,0123	36	41	7,1	2,2	86,3					
Rel. Fehler, %*		± 4	± 1,3	± 2	± 10	± 2					
4	0,0060	19	67	4	Sp.	90	0,0024	0,0030	0,0006	0,004	0,004
	0,0058	17	65	4	Sp.	86					
Rel. Fehler, %*		± 6	± 1,5	± 0	—	± 2,2					
5	0,0079	19	63	5,3	Sp.	87,3	0,0031	0,0036	0,0005	0,005	0,004
	0,0069	20	63	6,3	Sp.	89,3					
Rel. Fehler, %*		± 2,5	± 0	± 8	—	± 1,1					

* Bezogen auf den Mittelwert der beiden Einzelbestimmungen.

von *Klinger* und *Koch*[1] isoliert und der Gehalt an Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd der Oxydeinschlüsse mikrochemisch mit etwa 400 μg Einwaage nach dem beschriebenen extraktiven Trennungsverfahren bestimmt. Die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert von zwei Einzelbestimmungen zeigen im Durchschnitt einen relativen Fehler von $\pm$ 5 bis 10%. Dabei ist zu berücksichtigen, daß dieser Fehler die Summe aus demjenigen der Mikroanalyse und dem Fehler der Isolierung der Oxydeinschlüsse darstellt. Die aus der chemischen Zusammensetzung der Oxydeinschlüsse berechneten Sauerstoffgehalte zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem nach dem Heißextraktionsverfahren ermittelten Gesamtsauerstoffgehalt der Stahlproben. Ebenso ist die Übereinstimmung der aus den Oxydeinschlüssen errechneten Tonerdegehalte der Stähle mit den nach der üblichen naßchemischen Makroanalyse bestimmten Gehalten zufriedenstellend.

Ein Analytiker kann nach der hier beschriebenen Arbeitsvorschrift vier Oxydeinschlußproben in 6 bis 8 Stunden analysieren. Dabei werden die Extraktionen von Hand aus durchgeführt und die Proben einzeln nacheinander auf einem Mikroheizblock eingedampft. Wenn z. B. für die Ausschüttelungen eine Schüttelmaschine verwendet wird, auf der vier bis sechs oder mehr Proben gleichzeitig extrahiert werden können und das Eindampfen der Proben gleichzeitig auf einer größeren Heizquelle erfolgt, so läßt sich die benötigte Analysenzeit noch verkürzen.

Tabelle 5. Zusammensetzung der Stahlproben

Probe Nr.	Art	Zusammensetzung, %				
		C	Si	Mn	P	S
1	Unlegierter Einsatzstahl .	0,112	0,20	0,60	0,021	0,019
2	Unlegierter Kohlenstoffstahl für naturharte Verwendung	0,272	0,26	0,62	0,031	0,025
3	Unlegierter Vergütungsstahl	0,326	0,30	0,73	0,032	0,028
4	,,	0,416	0,32	0,59	0,034	0,033
5	,,	0,498	0,31	0,64	0,020	0,032

Vergleicht man Genauigkeit, benötigte Einwaage und Analysenzeit des hier beschriebenen Verfahrens mit jenen der einleitend angeführten mikrochemischen Arbeitsweise, so sieht man, daß die hier beschriebene Methode leistungsfähiger ist. Ein Vergleich mit den spektrochemischen Verfahren zeigt, daß die Genauigkeit im gleichen Bereich liegt, während der Zeitbedarf das Zwei- bis Dreifache der Spektralanalyse beträgt. Der Unterschied im Zeitbedarf läßt sich aber durch entsprechende apparative Einrichtung ohne weiteres vermindern, so daß das hier

beschriebene Verfahren neben der Spektralanalyse ebenfalls mit Erfolg angewandt werden kann.

Der Direktion der Neunkircher Eisenwerk A. G. danken wir für die Erlaubnis, die vorliegende Arbeit zu veröffentlichen.

Für die sehr sorgfältige Durchführung der zahlreichen Versuche sprechen wir Herrn *H. Siffrin* unseren Dank aus.

Zusammenfassung

Es wird ein Analysengang zur Mikroanalyse von Oxydeinschlüssen in Stahl beschrieben. Aus einer Einwaage von 200 bis 400 μg werden der Reihe nach bestimmt: Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure aus der Gewichtsdifferenz; nach dem Aufschluß und Lösen der Probe wird das Eisen durch Extraktion mit Diäthyläther abgetrennt und photometrisch mit o-Phenanthrolin bestimmt; anschließend wird Aluminium mit 8-Hydroxychinolin/Chloroform extrahiert und photometrisch als Oxinat bestimmt und schließlich mit Natriumdiäthyldithiocarbamat/Chloroform das Mangan extrahiert und photometrisch als Carbamat bestimmt. Die Analyse von vier Einzelproben kann von einem Analytiker in 6 bis 8 Stunden durchgeführt werden. Die Analysendauer läßt sich durch eine entsprechende apparative Einrichtung noch verkürzen. Der relative Fehler des Analysenverfahrens beträgt im Mittel $\pm$ 5 bis 10%.

Summary

An analytical procedure is described for the microanalysis of oxide inclusions in steel. The following are determined in succession in a 200 to 400 μg sample: silica by fuming with hydrofluoric acid by difference in weight; after decomposition and solution of the sample the iron is separated by extraction with diethyl ether and determined photometrically with *o*-phenanthroline; then aluminium is extracted with 8-hydroxyquinoline/chloroform and determined photometrically as oxinate, and finally the manganese is extracted with sodium diethyldithiocarbamate/chloroform and determined photometrically as carbamate. Four samples can be completed by one analyst in 6 to 8 hours. The time required can be shortened even more by providing suitable apparatus. The relative error of the analytical procedure averages $\pm$ 5 to 10%.

Résumé

Description d'un processus analytique permettant la microanalyse d'inclusions d'oxydes dans l'acier. Sur une prise d'essai de 200 à 400 μg, on effectue la série de déterminations suivantes: la silice, par calcination en présence d'acide fluorhydrique, par diminution de poids; après attaque et dissolution de la prise d'essai le fer est séparé par extraction par l'éther diéthylique et dosé par photométrie à l'aide de l'o-phénanthroline; l'aluminium est extrait par le système 8-hydroxyquinoléine-chloroforme et dosé par photométrie sous forme d'oxinate; finalement, le manganèse extrait par le système diéthyldithiocarbamate de sodium-chloroforme est dosé par photo-

métrie sous forme de carbamate. L'analyse de quatre prises d'essai distinctes peut être effectuée par un analyste dans un temps de 6 à 8 heures. La durée d'analyse peut être encore diminuée par la mise en oeuvre d'un appareillage approprié. L'erreur relative de la méthode d'analyse s'élève en moyenne à $\pm$ 5 à 10%.

Literatur

[1] *P. Klinger* und *W. Koch*, Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Düsseldorf: Verl. Stahleisen. 1949.

[2] *W. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 760.

[3] *J. T. Lukaschewitsch-Duwanowa*, Schlackeneinschlüsse in Eisen und Stahl. Berlin: VEB Verl. Technik. 1955.

[4] *W. Koch*, Angew. Chem. **64**, 187 (1952).

[5] *P. Klinger*, *W. Koch* und *G. Blaschczyk*, Angew. Chem. **53**, 537 (1940).

[6] *H. Malissa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 474.

[7] *S. Eckhard*, *W. Koch* und *C. Mahr*, Angew. Chem. **68**, 296 (1956).

[8] *W. Koch* und *S. Eckhard*, Arch. Eisenhüttenwesen **27**, 165 (1956).

[9] *E. Piper*, *H. Hagedorn*, *H. Kern* und *J. Ingeln*, Radex-Rundschau **1957**, 727.

[10] *F. Wever*, *W. Koch* und *H. Malissa*, Forschungsber. d. Wirtschafts- u. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, H. 229. Köln-Opladen: Westdeutscher Verl. 1955.

[11] *F. Wever*, *W. Koch* und *S. Eckhard*, Forschungsber. d. Wirtschafts- u. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, H. 244. Köln-Opladen: Westdeutscher Verl. 1956.

[12] *W. Koch* und *S. Eckhard*, Forschungsber. d. Wirtschafts- u. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, H. 48. Köln-Opladen: Westdeutscher Verl. 1953.

[13] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York: Interscience. 1950.

[14] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **139**, 241, 423 (1953); **141**, 81 (1954); **142**, 19 (1954).

[15] *H. Specker* und *H. Hartkamp*, Angew. Chem. **67**, 173 (1955).

[16] *G. Gorbach*, Mikrochemisches Praktikum. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956.

[17] *J. H. Yoe* und *H. J. Koch*, Trace Analysis. New York: Wiley. 1957.

[18] *O. G. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 92, 151.

[19] *F. A. Pohl* und *K. Kokes*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 318.

[20] *F. A. Pohl* und *W. Bonsels*, Z. analyt. Chem. **161**, 108 (1958).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Phenylhydrazindithiocarbaminsäure als analytisches Reagens

Von

A. Musil und **W. Haas**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. März 1958)

Organische Agenzien mit einer Thioamidgruppierung, wie Thioacetamid[1], Thioformamid[2], Thiobenzamid[3], verschieden substituierte Dithiocarbaminsäuren[4] u. a., liefern mit Schwermetallen analytisch verwertbare Fällungen und Färbungen. Als neue Substanz dieser Klasse wurde das Ammoniumsalz der Phenylhydrazindithiocarbaminsäure untersucht. Dieses Reagens ist leicht sehr rein herzustellen: 21,6 g Phenylhydrazin und 18 g Schwefelkohlenstoff werden in Alkohol gelöst und hierauf ein mittelstarker Strom Ammoniakgas eingeleitet. Nach kurzer Zeit scheidet sich das in Alkohol unlösliche Ammoniumsalz in blendend weißen Stäbchen ab, wird nach 15 Minuten abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Substanz ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung zeigt schwach saure Reaktion. Gegen Luftsauerstoff ist sie jedoch nur einige Stunden beständig; sie färbt sich allmählich blau und wird trübe.

Über die Reaktionen 0,2%iger wäßriger Reagenslösung mit einigen Metallen gibt die Tabelle 1 Aufschluß.

In ammoniakalischer Lösung wurden die keinen Amminkomplex bildenden Metallionen zur Vermeidung von Hydroxydbildung mit Tartrat versetzt.

Folgende Metalle ergeben keine Reaktion:

a) In neutraler Lösung: Tl^{+}, As^{5+}, V^{5+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Ce^{3+}, Rh^{2+}, Zr^{4+}, W^{6+}.

b) In saurer Lösung: Sb^{3+}, As^{5+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Rh^{3+}, Pt^{2+}, Zr^{4+}, W^{6+}.

c) In ammoniakalischer Lösung: Sb^{3+}, As^{5+}, Mo^{6+}, V^{5+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, TeO_3^{2-}, Rh^{3+}, Pt^{3+}, Zr^{4+}, W^{6+}.

Bei schwachem Erwärmen werden die Niederschläge grobflockig und gut filtrierbar. Kocht man jedoch die in neutraler Lösung suspendierten Metalldithiocarbaminate von Pb^{2+}, Tl^{+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Zn^{2+} und Ni^{2+}, so lösen sie sich teilweise oder auch vollständig auf. Verfärbung beim Erhitzen erfolgt nur beim Silber und Tellur. In organischen Solvenzien, wie Chloroform, Amylol u. a., sind alle Fällungen — vielfach jedoch nicht klar — löslich. Die Fällung in saurem Medium erfolgt in schwach salpetersaurer Lösung, in Gegenwart des gleichen Volumens Alkohol, um die durch HNO_3 fällbare Dithiocarbaminsäure in Lösung zu halten.

Tabelle 1

Metall	Art und Farbe des Reaktionsproduktes (N = Niederschlag, F = Färbung, T = Trübung)		
	neutral	salpetersauer	ammoniakalisch
Ag^{+}	N, orange, dann braun	N, orange, dann braun	N, orange, dann braun
Pb^{2+}	N, gelb	N, weiß	N, orange
Tl^{+}	—	N, gelblich	N, gelb-braun, feinflockig
Hg_2^{2+}	N, schwarz	N, schwarz	
Cu^{2+}	N, schwarz	N, grünschwarz	N, schwarz
Cd^{2+}	N, weiß	N, weiß	N, weiß
Hg^{2+}	N, schwarz	N, schwarz	
Bi^{3+}	N, gelb	N, gelb	F, gelb
Mo^{6+}	T, braunschwarz	F, gelb, dann grün bis blau	
Sb^{3+}	N, gelblich, feinflockig		
Zn^{2+}	N, weiß		
Ni^{2+}	N, gelbgrün	F und T, gelb	F, braun, beim Erhitzen N
Co^{2+}	N, dunkelgrün	F, gelb	F, braunschwarz, dann N
Fe^{3+}	N, grünschwarz	N, grünschwarz	
UO_2^{2+}	F, orange	F, gelb	T, allmählich
Te^{4+}	N, weiß, feinflockig		N, gelb, feinflockig
TeO_3^{2-}	N, orange		
Pd^{4+}	N, graubraun	N, dunkelbraun, feinflockig	N, hellbraun
Pt^{4+}	N, braungelb, feinflockig		

Die quantitative Bestimmung des Silbers

Ein interessantes Verhalten zeigt das Silber. Es reagiert je nach dem Verhältnis Metall zu Reagens unter Bildung verschieden gefärbter Nieder-

schläge. Nachstehender Tabelle 2 kann man die Färbungen der Niederschläge entnehmen, die sich durch Umsetzung verschiedener Silbermengen mit jeweils der gleichen Menge Reagens bilden.

Tabelle 2

mg Ag/10 ml	Farbe des Reaktionsproduktes
Bis zu 1,05	Kolloid, weiß
Genau 1,05	gelbe Flocken
Mehr als 1,05	braune Flocken
Zirka 20	rote Flocken

Die Verschiedenartigkeit der Reaktion von weniger als 1,05 mg Ag bzw. genau 1,05 mg Ag pro 10 ml läßt sich, da der Farbunterschied der beiden Umsetzungsprodukte scharf ist, zu einer quantitativen Bestimmung des Silbers auswerten. Hierzu ist es notwendig, den Einfluß der Reagensmenge auf die beiden eben erwähnten Reaktionen genau festzuhalten:

Zu einer Lösung von 1,00 mg Ag bzw. 1,05 mg Ag/10 ml Wasser wurden 0,9 ml bis 1,1 ml einer 0,2%igen Reagenslösung (RL) gegeben. Das Ergebnis dieser Versuche ist Tabelle 3 zu entnehmen:

Tabelle 3

mg Ag 10 ml	Reagenslösung				
	0,9 ml	0,95 ml	1,00 ml	1,05 ml	1,10 ml
1,00	gelbe Flocken	gelbe Flocken	weiß, kolloid	weiß, kolloid	weiß, kolloid
1,05	gelbe Flocken	gelbe Flocken	gelbe Flocken	gelbe Flocken	weiß, kolloid

Das zulässige Volumen der Reagenslösung beträgt nach Tabelle 3 1,00 bis 1,05 ml für 10 ml der Silberlösung. Zur genaueren Feststellung der Silbermenge, die mit dem Reagens eben noch eine weiße kolloide Lösung ergibt, wurden sämtliche Konzentrationen und Volumina der oben angegebenen Reaktion verhundertfacht und folgendes festgestellt: Eine Lösung, die 104 mg Silber pro Liter enthielt, führt nach Zusatz von 100 ml Reagenslösung gerade noch zu dem kolloiden, weißgefärbten Reaktionsprodukt, während eine Lösung von 105 mg Silber pro Liter nach Zusatz von 100 ml der Reagenslösung die gelbe Fällung lieferte. Die Farbe des Reaktionsproduktes kann noch leichter erkannt werden, wenn es mit Amylol extrahiert wird. Die Alkoholschichte ist gelb gefärbt, wenn in der Lösung 1,05 mg Silber enthalten sind. Bei Anwesenheit von 1,04 mg Silber ist jedoch die Amylolschichte nach dem Durchschütteln farblos.

Arbeitsvorschrift

Die Lösung mit unbekanntem Silbergehalt wird mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Nun wird an Hand einer Verdünnungs-

reihe jenes Volumen der Silberlösung ermittelt, bei dem nach Versetzen mit der Reagenslösung die gelbe Flockung eintritt.

Zweckmäßig wird von der auf 100 ml aufgefüllten Probe 1 ml entnommen und mit Wasser auf 10 ml ergänzt. In eine zweite Eprouvette werden 10 ml der Urprobe gefüllt. Nun wird zu den beiden Lösungen je 1 ml der Reagenslösung gegeben. Den Inhalt der Reagensgläser soll man durch zwei- bis dreimaliges Umdrehen mischen. Schütteln soll jedoch möglichst vermieden werden, weil dadurch die kolloide Lösung zur Fällung gebracht werden könnte. In jedem Probierglas können nun zwei verschiedene Reaktionen eingetreten sein, und zwar:

Reaktionen im ersten Glas:

a) gelbe, flockige Fällung, das heißt, in der Lösung waren mehr als 1,05 mg Silber vorhanden;

b) kolloidale weiße Lösung, das heißt, es waren weniger als 1,05 mg Silber enthalten.

Reaktionen im zweiten Glas:

c) gelbe Fällung; mehr als 1,05 mg Silber;

d) kolloidale weiße Lösung; weniger als 1,05 mg Silber.

Das Ergebnis dieser Vorversuche wird folgendermaßen ausgewertet:

1. Tritt Fall a) ein und damit zwangsläufig auch Fall c), so sind in der Urprobe mehr als 105 mg Silber enthalten.

2. Treten die Reaktionen b) und c) ein, so sind in der ursprünglichen Probe 10,5 bis 105 mg Silber enthalten.

3. Treten aber die Reaktionen b) und d) ein, so liegen in der ursprünglichen Probe weniger als 10,5 mg Silber vor.

Nach dieser Auswertung sind drei Wege der weiteren Untersuchung gegeben; man verfährt daher weiter wie folgt:

ad 1. Von der auf 100 ml aufgefüllten Probe werden 10 ml entnommen und nochmals auf 100 ml aufgefüllt. In 10 ml dieser Lösung sind nun 10,5 mg Silber oder mehr enthalten. Hierauf werden je 2, 4, 6 und 8 ml der nochmals verd. Silberlösung mit Wasser auf 10 ml ergänzt, 1 ml Reagenslösung zugesetzt und der Inhalt zwei- bis dreimal durch Umdrehen der Eprouvette gemischt. Das Grenzvolumen der Niederschlagsbildung wird festgestellt. In der nächsten Verdünnungsreihe werden Halbml-Mengen der Silberlösung untersucht und zuletzt kann das gleiche mit Zehntel-ml-Mengen ausgeführt werden. Es ist hiermit also das Volumen bestimmbar, worin genau 1,05 mg Silber enthalten sind.

Berechnung: $\frac{10 \cdot 105}{\text{ml}} = \text{mg Silber}$.

ad 2. Von der auf 100 ml mit Wasser ergänzten Probe werden je 2, 4, 6 und 8 ml entnommen, auf 10 ml ergänzt. 1 ml Reagenslösung zugesetzt und nach Durchmischen der Lösungen die Niederschlagsgrenze

festgestellt. Anschließend verfährt man weiter wie früher, indem Halb-ml-Mengen bzw. Zehntel-ml-Mengen untersucht werden.

Berechnung: $\frac{105}{\text{ml}} = \text{mg Silber}$.

ad 3. In diesem letzten Fall wird der Probelösung eine Silberlösung bekannten Gehaltes zugeführt (zirka 10 mg Ag) und dann wie beim 2. Fall weitergearbeitet. Die zugesetzte Silbermenge muß natürlich vom erhaltenen Endwert abgezogen werden.

Tabelle 4

mg Ag		
gegeben	gefunden	Differenz in mg
44,7	44,8	+ 0,1
13,8	14,0	+ 0,2
8,7	8,8	+ 0,1
14,5	14,6	+ 0,1
12,6	12,5	— 0,1
69,2	69,1	— 0,1
84,0	83,9	— 0,1
120,1	120,1	± 0,0
106,0	106,1	+ 0,1
102,2	102,3	+ 0,1

Von den zahlreichen Silberbestimmungen nach dieser Methode sind in Tabelle 4 einige Resultate angeführt. Die Fehlergrenze ist, wie man sieht, sehr klein.

Elektrolyteinfluß auf Niederschlagsbildung und -farbe

Geringe Mengen verd. Mineralsäure (Salpeter- und Schwefelsäure) stören nicht. Die Nitrate folgender Metalle stören, weil die weiße, kolloidale Lösung sofort in einen Niederschlag übergeht: Na, K, NH_4, Ca, Ba, Sr, Mg, Mn, Al, Cr, Zn.

Eine weitgehende Störung verursachen folgende Metalle: Hg(I), Hg(II), Bi, Cu, Co, Fe. Deren Salze ergeben mit dem Reagens braune Fällungen.

Von Solvenzien, die mit Wasser mischbar sind, wie z. B. Methanol, Äthanol, Aceton u. dgl. wird weder die weiße kolloide Lösung, noch die gelbe Fällung verändert. Von nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform u. a., wird die kolloide Lösung nicht verändert, wohl aber kann die gelbe Fällung aus wäßriger Lösung extrahiert werden. Hierbei löst sich der gelbe Niederschlag nicht klar, sondern wird im Lösungsmittel suspendiert.

Versuche einer gewichtsanalytischen Silberbestimmung hatten nicht das gewünschte Ergebnis. Der Metallcarbaminatniederschlag zersetzt sich schon bei einer Trocknungstemperatur von 80° C und zerfällt auch beim Trocknen im Vakuum unter Sulfidbildung. Andere Entwässerungsversuche, etwa Zentrifugieren und Waschen des Niederschlages mit Alkohol und Äther liefern letztlich ebenfalls Sulfid.

Bestimmung der Zusammensetzung des Silberniederschlages

Da es nicht möglich war, die Niederschläge unzersetzt zu trocknen, wurde deren Zusammensetzung auf folgende Weise ermittelt:

1. Weißer Niederschlag: Etwas weniger als 1 mVal Silberion (80 mg) wurde mit 1 mMol Reagens versetzt und die insgesamt 1000 ml betragende weiße Suspension mit Ammoniumnitrat ausgesalzt. Der nun ausgeschiedene weiße Silberniederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, verascht und das Silber in der Asche bestimmt. Es wurden genau 80 mg Silber gefunden, das heißt, die Fällung des Silbers war quantitativ. Im Filtrat der Silberfällung wurden mittels der weiter unten angegebenen Methode 51,8 mg Reagens gefunden. Dieser Versuch zeigt, daß sich 1 Grammatom Silber mit 1 Mol Reagens verbindet.

2. Gelber Niederschlag: Der gleiche Versuch wie oben wurde nun genau mit 1 mVal Silber und 1 mMol Reagens ausgeführt. Der gelbe Niederschlag wurde ebenfalls nach dem Waschen mit Wasser verascht; in der Asche fand sich genau die eingesetzte Silbermenge. Im Filtrat war kein Reagens nachweisbar. Sowohl für den weißen als auch für den gelben Niederschlag kommt also folgende Formel in Betracht: $C_6H_5 \cdot NH—NH—CS—S—Ag$.

3. Roter Niederschlag: Wird jedoch 1 mVal Silber mit 2 mMol Reagens umgesetzt, so entsteht ein leuchtend roter Niederschlag, der das gesamte Silber enthält. Im Filtrat ist kein Reagens nachweisbar. Daraus ergibt sich als Formel des roten Niederschlages: $C_6H_5—NH—N=C(S—Ag)(S—Ag)$

Wie aus diesen drei Versuchen zu ersehen ist, reagiert Phenylhydrazindithiocarbaminsäure in zwei tautomeren Formen:

$$C_6H_5—NH \cdot NH—C(=S)(SH) \rightleftarrows C_6H_5—NH \cdot N=C(SH)(SH)$$

Maßanalytische Bestimmung des Reagens

Das Reagens läßt sich in saurer Lösung durch Permanganat oxydieren. Dessen Überschuß wird jodometrisch gemessen. Für die Oxydation von 1 mg Reagens sind 1,46 ml 0,1-n $KMnO_4$ nötig, bzw. man kann mit 1 ml 0,1-n $KMnO_4$ 0,684 mg Reagens oxydieren. Die Werte sind gut reproduzierbar.

Die quantitative Bestimmung des Bleis

Das Reagens reagiert mit Blei in saurer oder neutraler Lösung unter Bildung eines weißen bis gelben, grobflockigen Niederschlages; in ammoniakalischem Medium entsteht eine orangegefärbte Fällung. In kochender verd. Mineralsäure ist der Niederschlag löslich, in organischen Lösungsmitteln jedoch unlöslich.

Untersuchung der Zusammensetzung des Bleiniederschlages

Je ein Äquivalent Blei wurde mit 1 Mol, dann mit 2 Mol und auch mit 3 Mol Reagens gefällt und die jeweiligen Filtrate auf Anwesenheit von Blei bzw. Reagens geprüft. Hierbei ergab sich im Falle 1, daß im Filtrat noch ein halbes Äquivalent Blei vorhanden war, jedoch kein Reagens gefunden werden konnte. Im zweiten Fall waren im Filtrat weder Blei noch Reagens nachzuweisen und im Falle 3 wurde schließlich das überschüssige Mol Reagens durch manganometrische Titration quantitativ bestimmt, während Blei nicht nachweisbar war. Die Zusammensetzung des Bleiniederschlages ist demnach wie folgt zu formulieren: $(C_6H_5—NH—NH—CSS)_2Pb$; MG: 573,76; Analytischer Faktor: 0,3612.

Tabelle 5

mg Pb		Differenz in mg
gegeben	gefunden	
12,4	12,3	— 0,1
16,8	16,9	+ 0,1
23,8	23,9	+ 0,1
30,2	30,4	+ 0,2
82,1	81,8	— 0,3
116,4	116,6	+ 0,2
139,8	139,7	— 0,1
180,6	180,3	— 0,3
220,2	220,1	— 0,1
244,1	244,0	— 0,1

Ausführung der gewichtsanalytischen Bleibestimmung

Die neutrale oder schwach salpetersaure Bleilösung wird mit Reagenslösung (0,2%ig) in etwa drei- bis vierfachem Überschuß versetzt. Der gelblich-weiße Niederschlag entsteht sofort, doch ist die über dem Niederschlag befindliche Lösung etwas trübe. Daher wird zur Klärung der Lösung etwas festes Ammoniumnitrat zugesetzt und der Niederschlag durch einen Filtertiegel A_1 oder A_2 filtriert. Gewaschen wird zwei- bis dreimal mit kaltem Wasser; nach $1^1/_2$- bis 2stündigem Trocknen bei 120° C kann gewogen werden. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in der Tabelle 5 angeführt.

Die quantitative Bestimmung des Kupfers

Ein dem Silber analoges Verhalten zeigt Kupfer. Wird jeweils eine gleichbleibende Kupfermenge mit steigenden Mengen Reagenslösung versetzt, so erhält man nach dem Erhitzen eine stark gelbe, kolloidale Lösung, bis die Reagensmenge genau 2 Mol pro Grammion Kupfer beträgt. Ist man bei diesem Grenzwert angelangt, fällt ein geringer Überschuß an Reagens die Kupferverbindung mit gelbbrauner bis braunschwarzer Färbung aus und die über dem Niederschlag stehende Lösung erscheint vollkommen klar. Dieser Zustand wird durch weitere Reagenszugabe nicht mehr verändert. Um zu überprüfen, ob der Ausflockungspunkt für jede beliebige Kupfermenge dann erreicht ist, wenn das Ver-

hältnis 1 Grammion Kupfer zu 2 Mol Reagens vorliegt, wurden folgende Untersuchungen ausgeführt: Von einer 0,2 mg Cu/ml enthaltenden Lösung wurden 0,5 ml, 1 ml, 1,5 ml, 2,0 ml und so fort bis 5,0 ml (einem Kupfergehalt von 0,2 bis 1,0 mg entsprechend) mit wechselnden Mengen einer 2 mg Reagens/ml enthaltenden Lösung versetzt. Vor Zugabe des Reagens wurde soviel Wasser zugesetzt, daß das Endvolumen jeweils 10 ml betrug. Die Lösungen wurden aufgekocht und die Menge Reagenslösung so lange variiert, bis der Ausflockungspunkt erreicht war. In der nachfolgenden Tabelle 6 sind die erhaltenen den berechneten Reagensmengen und den zugehörigen Kupfermengen gegenübergestellt.

Tabelle 6

Cu		mg Reagens	
ml	mg	berechnet	gefunden
0,5	0,1	0,63	0,64
1,0	0,2	1,27	1,25
1,5	0,3	1,90	1,90
2,0	0,4	2,54	2,50
2,5	0,5	3,17	3,20
3,0	0,6	3,80	3,80
3,5	0,7	4,44	4,40
4,0	0,8	5,07	5,10
4,5	0,9	5,71	5,70
5,0	1,0	6,34	6,33

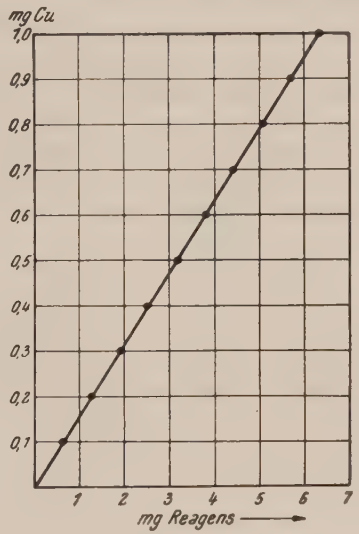


Abb. 1

Die Angaben der Tabelle 6 sind in der Abb. 1 graphisch dargestellt; auch hieraus ist ersichtlich, daß der Ausflockungspunkt tatsächlich stets bei dem oben erwähnten Kupfer-Reagens-Verhältnis erreicht wird.

Arbeitsvorschrift

Auf Grund dieser Ergebnisse ist es daher ohne weiteres möglich, Kupfer oder auch Reagens nach dieser einfachen und schnellen Methode quantitativ zu bestimmen. Handelt es sich um die Bestimmung von Kupfer, so kann diese auf zwei Wegen erfolgen:

1. Es wird jeweils die gleiche Kupfermenge mit wechselnden Reagensmengen umgesetzt.

2. Es werden wechselnde Kupfermengen mit ein und derselben Reagensmenge zur Reaktion gebracht.

Im folgenden wird die zweite Methode etwas eingehender beschrieben:

Eine Probelösung mit unbekanntem Kupfergehalt wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und hierauf 1 ml dieser Lösung in einer Eprouvette mit Wasser auf 10 ml ergänzt. Dazu setzt man 1 ml Reagenslösung (= 6,34 mg). Nach dem Aufkochen der nun entstandenen schwarzen Suspension hat sich entweder der gelbbraune Niederschlag gebildet und die überstehende Lösung erscheint klar oder es entsteht eine intensiv gelbe, kolloidale Lösung. Tritt ersteres ein, so sind in der Eprouvette mindestens 1 mg Kupfer bzw. in der Gesamtprobe mindestens 100 mg Kupfer enthalten. Entstand jedoch die gelbe, kolloidale Lösung, so waren weniger als 1 mg Kupfer in der Eprouvette bzw. weniger als 100 mg Kupfer in der Urprobe; derselbe Versuch wird nun mit 10 ml der auf 100 ml aufgefüllten Probe durchgeführt. Entsteht nun der Niederschlag und die darüberstehende Lösung wird klar, dann enthält die Urprobe 10 bis 100 mg Kupfer. Durch weitere Versuche mit 2, 3, 4 ml usw. der Kupferlösung und hierauf noch mit $^1/_{10}$- bzw. $^1/_{100}$-ml-Mengen kann der Kupfergehalt sehr genau bestimmt und nach folgender Gleichung errechnet werden.

$$\frac{100}{\text{ml}} = \text{mg Kupfer.}$$

Es wird also nach dieser Methode dasjenige Volumen bestimmt, in dem genau 1,0 mg Kupfer enthalten sind.

Hat der erste dieser Versuche ergeben, daß mehr als 100 mg Kupfer vorliegen, wird ein Teil der auf 100 ml aufgefüllten Urprobe nochmals auf das Zehnfache verdünnt und es sind dann Kupfermengen von 100 bis 1000 mg bestimmbar.

$$\text{Berechnung:} \quad \frac{1000}{\text{ml}} = \text{mg Kupfer.}$$

Als dritte und letzte Möglichkeit lagen in der ursprünglichen Probe weniger als 10 mg Kupfer vor. In diesem Falle kann man entweder mit der auf das Zehnfache verd. Reagenslösung arbeiten oder es wird der Kupferlösung eine bekannte Kupfermenge zugesetzt. Hierdurch gelangt man in den Bestimmungsbereich 10 bis 100 mg Kupfer und es muß vom Resultat lediglich die zugesetzte Kupfermenge abgezogen werden.

Zur Ausführung dieser Kupferbestimmung sind an Geräten nur einige Pipetten und Eprouvetten erforderlich, so daß eine Kupferbestimmung in kurzer Zeit (zirka 10 Minuten) mit großer Genauigkeit durchgeführt werden kann.

Zusammenfassung

Das analytische Verhalten des Ammoniumsalzes der Phenylhydrazindithiocarbaminsäure wird beschrieben und dessen Verwendbarkeit aufgezeigt. Das Reagens zeigt den Vorteil leichter Herstellbarkeit und

liefert mit vielen Metallen schwerlösliche, gut filtrierbare Niederschläge. Es wurde eine Silberbestimmung ausgearbeitet, die ohne apparativen Aufwand — nur mit Pipetten und Eprouvetten — durchgeführt werden kann. Die Bleiverbindung eignet sich zur gravimetrischen Bestimmung und liefert, wie Beleganalysen zeigen, sehr gute Resultate. Kupfer wird wie Silber bestimmt, wobei das Volumen festgestellt wird, in dem eine dem Reagens äquivalente Menge des Metalls enthalten ist. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Bestimmung in zirka 10 Minuten durchgeführt werden kann.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten dieses Reagens, wie z. B. für andere Einzelbestimmungen oder auch Trennungen, sind gegeben. Darüber wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Summary

The analytical behavior of the ammonium salt of phenylhydrazinedithiocarbamic acid is described and its uses are indicated. The reagent has the advantage of being easily prepared and gives difficultly soluble precipitates that filter well with many metals. A method for the determination of silver has been worked out, which can be accomplished without need for any apparatus beyond pipettes and test tubes. The lead compound is suitable for gravimetric determination and, as shown by check analyses, yields excellent results. Copper is determined in the same way as silver, the volume being determined in which is contained an amount of the metal equivalent to the reagent. An additional advantage is that the determination can be made in about 10 minutes.

Other possibilities of using this reagent are given, such as other single determinations or separations. These will be reported on later.

Résumé

Description du comportement analytique du sel d'ammonium de l'acide phénylhydrazinedithiocarbamique et de la possibilité de son emploi. Le réactif présente l'avantage d'une préparation facile et fournit avec de nombreux métaux des précipités peu solubles et se filtrant bien. Les auteurs ont mis au point une détermination de l'argent qui peut être effectuée sans mise en œuvre d'appareillage, à l'exception de pipettes et d'éprouvettes. La combinaison du plomb convient pour sa détermination gravimétrique et fournit de très bons résultats comme le montrent des analyses d'épreuves. Le cuivre se dose comme l'argent; on établit alors le volume qui contient une quantité de métal équivalente au réactif. Un autre avantage est que la détermination peut être effectuée en dix minutes environ.

D'autres possibilités d'emploi de ce réactif comme certaines autres déterminations isolées ou des séparations, par exemple, sont également indiquées. Des publications seront effectuées ultérieurement à leur sujet.

Literatur

[1] *H. Flaschka* und *H. Jakobljevich*, Analyt. Chim. Acta **4**, 247 (1950).
[2] *E. Gagliardi* und *A. Loidl*, Z. analyt. Chem. **132**, 33 (1951).
[3] *E. Gagliardi* und *W. Haas*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 593.
[4] *E. Gagliardi* und *W. Haas*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 864.

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rhein

Mikrobestimmung einiger Atomgruppen

I. Carbonsäureanhydrid- und Laktongruppe; II. Mercaptogruppe; III. Disulfide und Dialkylsulfide (Thioäther); IV. Isocyanat- und Isothiocyanatgruppe

Von

H. Roth

(Mitbearbeitet von *Ph. Schuster*)

(Eingegangen am 31. März 1958)

I. Carbonsäureanhydrid- und Lactongruppe

Viele Säureanhydride und manche Lactone lassen sich entweder direkt wie Carbonsäuren oder, nachdem man sie vorher analog schwer löslichen Carbonsäuren mit überschüssigem alkoholischem Alkali hydrolysiert hat, titrieren. Bei Carbonsäureanhydriden entstehen dadurch bekanntlich zwei Carboxylgruppen und bei Lactonen Hydroxycarbonsäuren. Ist deren Hydroxylgruppe sauer, so verhält sich das Lacton wie ein Anhydrid.

Da manche dieser Verbindungen glatt wie Carbonsäuren titriert werden können, ist es z. B. nur unter Einbeziehung der Zerewitinoff-Reaktion möglich zu entscheiden, ob eine Carbonsäure oder ein Anhydrid bzw. Lacton vorliegt; allerdings auch nur dann, wenn das Anhydrid oder Lacton keine mit dem Grignard-Reagens reagierende Gruppe enthält, oder diese bekannt ist. Auf diese Weise gelingt es in den meisten Fällen, den Nachweis für das Vorliegen eines Anhydrids bzw. Lactons zu führen*, das man dann mit Lauge titrieren wird. Hat man des weiteren zwischen Säureanhydrid und Lacton zu unterscheiden, so bestimmt man das Anhydrid über das 2,4-Dichloranilid (siehe b).

---

* Voraussetzung ist dabei natürlich, daß die Substanzen nicht der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurden.

a) Titration der Carbonsäureanhydride und Lactone

In einen Quarzkolben mit Schliff, auf den man, falls erforderlich, einen Kühler aufsetzt, werden etwa 5 mg Substanz eingewogen. Wie zur Bestimmung von Carboxylgruppen löst man die Substanz in neutralem Methanol oder Äthanol und gibt aus der Bürette einen Überschuß von 50 bis 80% 0,01-n Natronlauge dazu. Die Lösung wird vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Geht dabei die Substanz vollständig in Lösung, titriert man die unverbrauchte Lauge mit 0,01-n Säure gegen Phenolphthalein als Indikator zurück. Um sich zu überzeugen, ob die Hydrolyse des Anhydrids oder des Lactons vollständig war, wird eine weitere Substanzprobe, nachdem man sie zuvor nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers 10 Minuten gekocht hat, titriert.

Da bei Vorliegen eines Carbonsäureanhydrids zwei Carboxylgruppen und von einem Lacton im allgemeinen eine Carboxylgruppe titriert werden, ist bei bekanntem Molekulargewicht leicht zu entscheiden, welche der beiden Verbindungen vorliegt. Carbonsäureanhydride können des weiteren mit der von uns für Mikromengen modifizierten Reaktion von *N. Menschutkin* und *M. Wasilijew*[1] bestimmt werden.

b) Bestimmung von Carbonsäureanhydriden über das 2,4-Dichloranilid

Prinzip: Das Anhydrid wird in einem indifferenten Lösungsmittel mit überschüssigem 2,4-Dichloranilin versetzt. Es entsteht das 2,4-Dichloranilid und 1 Molekel Säure.

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ \diagdown \\ \quad O \\ \diagup \\ CH_3CO \end{matrix} + C_6H_3Cl_2NH_2 \rightarrow C_6H_3Cl_2NH \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3COOH$$

Man hat die Möglichkeit, nach Entfernen des unverbrauchten 2,4-Dichloranilins die Säure zu titrieren oder das überschüssige Reagens, ohne es abzutrennen, über addiertes Brom jodometrisch zu bestimmen. Letztere Reaktion ist bei Mikromengen genauer. Dazu läßt man gemessenes überschüssiges Bromat-Bromid in salzsaurer Lösung auf das 2,4-Dichloranilin einwirken.

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl \rightarrow 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,Br_2,$$

$$C_6H_3Cl_2NH_2 + Br_2 \rightarrow C_6H_2Cl_2BrNH_2 + HBr$$

und titriert das überschüssige Brom bzw. Jod

$$Br_2 + 2\,KJ \rightarrow 2\,KBr + J_2$$

mit Thiosulfat.

In einem zweiten Ansatz ohne Substanz, der gleich dem Hauptversuch durchzuführen ist, bestimmt man die Stärke des 2,4-Dichloranilinreagens über das Thiosulfat, das für das Zurücktitrieren des unverbrauchten

0,02-n Broms benötigt wird (Leerwert *B*). Zur Berechnung der Säureanhydridgruppen hat man das für den Leerwert benötigte Thiosulfat von dem Thiosulfatverbrauch des Hauptversuches (*A*) in Abzug zu bringen.

Reagenzien

0,02-n Bromat-Bromidlösung. In einen 1-l-Meßkolben werden 0,504 g Natriumbromat und 2,38 g Kaliumbromid eingewogen, in doppelt dest. Wasser gelöst und damit bis zur Marke verdünnt.

0,02-n Natriumthiosulfatlösung.

2,4-Dichloranilin-Standardlösung. In 100 ml Eisessig (p. a.) werden 1,0 g 2,4-Dichloranilin gelöst.

Eisessig (p. a.).

2-n Salzsäure.

Kaliumjodid.

Stärkelösung (1%ig).

Ausführung

Von der Analysensubstanz werden 5 bis 8 mg in ein Reagensglas eingewogen. Man gibt 2 ml Eisessig zu. Bei Einwaagen von Flüssigkeiten werden die Kapillaren mit einem Glasstab in dem Eisessig zerdrückt und dieser anschließend mit 0,3 bis 0,5 ml Eisessig abgespült. Mit einer Präzisionspipette* werden 2,0 ml 2,4-Dichloranilin-Standardlösung zugegeben. Das Reagensglas wird mit einem Korkstopfen verschlossen. Nach 2 Stunden Stehen spült man die Lösung mit 16 ml Eisessig quantitativ in einen Titrierkolben mit Schliffstopfen von 250 ml Inhalt, bringt 20 ml dest. Wasser, 5 ml 2-n Salzsäure und aus einer Bürette genau 15,0 ml der 0,02-n Bromat-Bromidlösung dazu. Man läßt den Kolben 5 Minuten verschlossen stehen, gibt dann eine kleine Spatelspitze Kaliumjodid und 8 bis 10 Tropfen Stärkelösung hinzu, schwenkt um und titriert in üblicher Weise mit 0,02-n Natriumthiosulfatlösung bis zum Verblassen der Jodkaliumstärkefarbe (Titration *A*).

Unter genau gleichen Bedingungen wird der Leerwert bestimmt (Titration *B*). Nach obenstehendem Reaktionsverlauf benötigt 1 Molekel Anhydrid bzw. 2,4-Dichloranilin 2 Atome Brom.

1 ml 0,02-n Natriumthiosulfat $\equiv$ 0,7202 mg C_2O_3.

Berechnung

$$\% \, C_2O_3 = \frac{\text{ml 0,02-n } Na_2S_2O_3 \, (A - B) \cdot 0{,}7202 \cdot 100}{\text{mg Substanzeinwaage}}.$$

A = ml 0,02-n Natriumthiosulfatverbrauch im Hauptversuch.

B = ml 0,02-n Natriumthiosulfatverbrauch bei der Bestimmung des Leerwertes.

* P. Haack, Wien.

Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$ 0,5%.

Die Methode wurde mit Essigsäure- und Phthalsäureanhydrid geprüft. Sie ist sehr gut zur Reinheitsprüfung dieser Anhydride geeignet. Für Mengen von 8 bis 10 Millimol beschreiben *D. M. Smith, W. M. D. Bryant* und *J. Mitchell*[2] ein Verfahren, wonach unter Verwendung von Natriumjodid als Katalysator das Anhydrid mit überschüssigem Wasser behandelt wird. Aus dem verbrauchten Wasser, das mit Karl-Fischer-Reagens[3] ermittelt wird, berechnet man das Anhydrid. Da die Reaktion auch für Mikromengen geeignet sein dürfte, sei darauf hingewiesen.

II. Mercapto-(Sulfhydril-)Gruppe

Zur Bestimmung der SH-Gruppe kann man, sofern die Reaktion genügend spezifisch ist, die Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid nach *Zerewitinoff*[4] heranziehen und die Mercaptogruppe über das freigesetzte Methan volumetrisch bestimmen.

Die gebräuchlichsten Methoden sind jedoch die oxydimetrischen mit Jod und Kupfer(II)-verbindungen, wobei Disulfide und bei letzterer Reaktion außerdem Kupfer(I)-mercaptid gebildet werden[5,6]. Besonders einfach ist die direkte jodometrische Bestimmung. Sie unterliegt dort Einschränkungen, wo mit gleichzeitiger Jodaddition durch die Analysensubstanz zu rechnen oder die Substanz in Wasser und Eisessig unlöslich ist. In solchen Fällen benutzt man Organo-kupfer(II)-salze, wie Kupferoleat oder Kupfer-alkylphthalate, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind.

Hier soll auf die direkte jodometrische Bestimmung[7], die weitgehend bekannt ist, nicht weiter eingegangen, sondern gezeigt werden, daß die Bestimmung über das Kupfer(II)-salz auch mit Mikromengen zu brauchbaren Analysenergebnissen führt.

Bei der Umsetzung der SH-Verbindung mit Kupfer(II)-ionen entsteht neben Kupfer(I)-mercaptid das entsprechende Disulfid

$$2\,Cu^{2+} + 4\,RSH \rightarrow 2\,CuSR + RSSR + 4\,H^{+}.$$

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß indifferente Lösungsmittel zur Lösung der Mercaptane benutzt werden können und die Titration mit *größeren Mengen direkt* mit gestellter Kupfer(II)-butyl- oder Kupfer(II)-octylphthalatlösung[6] möglich ist. Da aber die Entfärbung schon mit dem 0,1-n Reagens nicht scharf zu erkennen ist, gelingt es nicht, die Mercaptane mit den in der Mikroanalyse üblichen verd. Lösungen zu bestimmen. Die Bestimmung, die an sich nicht so genau wie die mit Jod ist, läßt sich jedoch mit Mikromengen unter Entnahme der 0,1-n Kupfer(II)-lösung aus Kapillarbüretten und bei Verwendung von Spitzröhrchen als Titriergefäß befriedigend durchführen.

Wie wir fanden, ist es auch möglich, unter Benutzung der in der Mikroanalyse üblichen verd. Maßlösungen kleine Mengen Mercaptan *indirekt* über Kupfermercaptid zu bestimmen.

Das Mercaptan wird mit einer aus geeigneten Lösungsmitteln bereiteten Kupfer(II)-butylphthalatlösung im Überschuß versetzt. Nach Zugabe von Kaliumjodid und Stärke wird, um eventuelle Reaktion des Jodes mit der Substanz zu vermeiden, das unverbrauchte Reagens nach $2\ Cu^{2+} + 4\ J \rightarrow 2\ CuJ + J_2$ mit Thiosulfat *rasch* zurücktitriert. In einem Blindversuch wird die Stärke des Reagens ermittelt und aus der Differenz der Sulfhydrilgehalt der Substanz berechnet.

Reagenzien

Kupfer(II)-butylphthalat[8]

Herstellung: In einen 500-ml-Erlenmeyer-Kolben werden zu 50 ml Butanol 74 g fein verriebenes trockenes Phthalsäureanhydrid gebracht. Das Gemisch wird unter Rühren auf 105° C erhitzt. Sobald die Temperatur erreicht ist, entfernt man die Flamme und rührt weiter. Dabei steigt die Temperatur von selbst auf 120° C an und das Gemisch wird in wenigen Minuten klar. Die Lösung wird dann abgekühlt und in verd. Lauge aus 20 g Natriumhydroxyd in 1500 ml Wasser gegossen. Wenn die dabei entstehende Lösung nicht sauer wird, säuert man sie mit Essigsäure an. Nun filtriert man in ein 4-l-Becherglas und gießt eine klare Lösung von 65 g Kupfersulfat (Pentahydrat) in 500 ml Wasser zu dem Butylphthalatgemisch unter starkem Rühren langsam ein. Das ausgefallene Kupferbutylphthalat wird in einem Büchner-Trichter gesammelt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Es wird in einem Mörser fein zerrieben und in einem Vakuum-Exsiccator weiter getrocknet; es ist gut haltbar. Ausbeute etwa 95%.

Zur Reinheitsprüfung des Präparates löst man 0,3 bis 0,5 g in 5 ml Eisessig, verdünnt mit 500 ml Wasser und bestimmt jodometrisch das Kupfer.

Kupfer(II)-butylphthalat-Reagens

Der Faktor des Reagens braucht nicht bekannt zu sein, weil sich die Stärke des Reagens aus dem Blindversuch ergibt. Für eine 0,02-n Lösung werden 5,085 g analysenreines Kupfer(II)-butylphthalat benötigt. Von dem hergestellten Präparat werden entsprechend der Reinheit etwa 5,1 g in einen Meßkolben von 1 l Inhalt eingewogen, mit 50 ml Eisessig gelöst und mit Pentasol (Gemisch von Isomeren des Amylalkohols), Butanol oder einem Kohlenwasserstoff auf 1 l verdünnt.

Kaliumjodid (p. a.).

0,01-n oder 0,02-n Natriumthiosulfatlösung.

Stärkelösung.

Ausführung

Von dem Mercaptan werden 5 bis 10 mg in einen Erlenmeyer-Kolben von 100 ml Inhalt mit Schliffstopfen eingewogen. Feste Substanzen wägt man mit Wägeröhrchen und flüssige in Kapillaren ein. Dann werden 20,0 ml Reagens zugegeben. Kapillaren zerdrückt man mit einem Glasstab auf dem Boden des Kolbens. Nach Umschwenken und 5 Minuten Stehen des verschlossenen Kolbens bringt man 1 ml Stärkelösung und eine Spatelspitze (etwa 100 mg) Kaliumjodid zu, schwenkt gut um und titriert sofort das ausgeschiedene Jod mit der 0,01-n Natriumthiosulfatlösung, bis die dabei sich etwas trübende Lösung farblos ist.

Auf genau gleiche Weise wird der Blindwert des Reagens bestimmt.

1 ml 0,01-n Natriumthiosulfat ≡ 0,3306 mg SH.

1 ml 0,02-n Natriumthiosulfat ≡ 0,6613 mg SH.

Berechnung

A = für die Blindwertbestimmung benötigtes 0,02-n Natriumthiosulfat.

B = beim Hauptversuch verbrauchtes 0,02-n Natriumthiosulfat.

$$\% \text{ SH} = \frac{(A - B) \text{ ml } 0{,}02\text{-n } Na_2S_2O_3 \cdot 0{,}6613 \cdot 100}{\text{mg Substanzeinwaage}}.$$

Beispiel:

16,8 mg Cysteinhydrochlorid

A = 10,35 ml 0,02-n Natriumthiosulfat

B = 4,95 ml 0,02-n Natriumthiosulfat

Differenz = 5,40 ml 0,02-n Natriumthiosulfat

ber. % SH = 21,05; gef. % SH = 21,2

Bei Thioverbindungen, wie Thioharnstoff und Thioacetamid, wurde geringer Thiosulfatverbrauch, der bis zu 0,1 Mol entspricht, festgestellt.

III. Disulfide und Dialkylsulfide (Thioäther)

Für die Bestimmung von *Disulfiden* ist es möglich, die S — S-Bindung z. B. mit Jodwasserstoffsäure[7,9] oder Zinkamalgam[10] zur Mercaptogruppe zu reduzieren und diese zu bestimmen, oder man oxydiert das Disulfid mit Brom.

Aus einigen *Thioäthern* (Methionin) gelingt es analog der Alkoxylgruppe, das S-Alkyl mit Jodwasserstoffsäure als Alkyljodid abzuspalten, wozu allerdings längere Reaktionszeiten erforderlich sind. Einfacher lassen sich Thioäther gleich den Disulfiden mit Brom oxydieren, wobei zuerst das Sulfoxyd und bei weiterer Bromzugabe das Sulfon entsteht. *S. Siggia* und *R. L. Edsberg*[11] titrieren bei ihrer Makromethode Dialkyl-

sulfide direkt mit Bromat-Bromid nur bis zum Sulfoxyd. Bei kleinen Substanzmengen ist diese Art der Bestimmung zu ungenau. Mit überschüssigem Brom erfolgt die Oxydation zum Sulfon jedoch sehr rasch. Es ist somit möglich, Disulfide und Thioäther auf gleiche Weise zu bestimmen.

Prinzip: Die Oxydation wird in verd. Essigsäure und Salzsäure mit überschüssigem Bromat-Bromid durchgeführt und das unverbrauchte Brom bzw. Jod mit Thiosulfat zurücktitriert.

Zur Oxydation einer Disulfidbindung werden dabei 10 Atome Brom benötigt:

$$RSSR + 5\,Br_2 + 4\,H_2O \rightarrow 2\,RSO_2 \cdot Br + 8\,HBr,$$

während zur Überführung der Thioäther in Sulfone 4 Bromatome erforderlich sind:

$$R_2S + 2\,Br_2 + 2\,H_2O \rightarrow R_2SO_2 + 4\,HBr.$$

Reagenzien

Eisessig p. a.

2-n Salzsäure.

0,02-n Bromat-Bromidlösung: 0,504 g Natriumbromat und 2,380 g Kaliumbromid werden in einen 1-l-Meßkolben eingewogen und in doppelt dest. Wasser gelöst.

Kaliumjodid p. a.

0,02-n Natriumthiosulfatlösung.

Stärkelösung (1%ig).

Ausführung

5 bis 8 mg der Disulfidverbindung oder des Thioäthers werden in einen Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen von 100 ml Inhalt eingewogen. Dazu benutzt man für feste Substanzen das Wägeröhrchen und für flüssige Kapillaren. Zur Substanz in dem Kolben gibt man 20 ml Eisessig, 15 ml doppelt dest. Wasser und 5 ml 2-n Salzsäure. Kapillaren werden in der Lösung mit einem Glasstab zerdrückt, den man hernach mit 1 ml Wasser abspült.

Nun werden genau 20,0 ml der 0,02-n Bromat-Bromidlösung zugegeben und der Schliffstopfen sofort aufgesetzt. Nach 5 Minuten Stehen bei Raumtemperatur fügt man eine Spatelspitze Kaliumjodid und etwa 0,5 ml Stärkelösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,02-n Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung der Lösung.

Unter gleichen Bedingungen bestimmt man den Thiosulfatverbrauch der Bromat-Bromidlösung (Blindwert), von dem für die Berechnung des Disulfid- bzw. Thioäther-Schwefels das im Hauptversuch titrierte Thiosulfat abzuziehen ist.

Nach vorstehendem Reaktionsverlauf entspricht 1 ml 0,02-n Natriumthiosulfat 0,1282 mg Disulfid-Schwefel oder 0,1603 mg Thioäther-Schwefel.

Berechnung

$$\% \text{ Disulfid-S} = \frac{\text{ml 0,02-n } Na_2S_2O_3 \cdot 0{,}1282 \cdot 100}{\text{mg Substanzeinwaage}},$$

$$\% \text{ Thioäther-S} = \frac{\text{ml 0,02-n } Na_2S_2O_3 \cdot 0{,}1603 \cdot 100}{\text{mg Substanzeinwaage}}.$$

Beispiele:

5,060 mg Cystin (Mol.-Gew. 240,29)

Blindwert:	19,60 ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$		
Hauptversuch:	9,20 ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$,	ber.	% S = 26,68
	10,40 ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$,	gef.	% S = 26,35

5,325 mg Diäthylsulfid (Mol.-Gew. 90,18)

Blindwert:	19,50 ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$		
Hauptversuch:	7,80 ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$,	ber.	% S = 35,55
	11,80 ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$,	gef.	% S = 35,52

6,360 mg Methionin (Mol.-Gew. 149,20)

verbrauchen:	8,50 ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$,	ber.	% S = 21,41
		gef.	% S = 21,39

Bemerkungen: Da mit der beschriebenen Ausführung bei unbekannten Verbindungen eine Unterscheidung zwischen Disulfiden und Thioäthern nicht möglich ist, wird man zur Identifizierung die Gesamtschwefel- und Molekulargewichtsbestimmung mit einbeziehen. Dieser Weg ist nur dann möglich, wenn die Substanz keine weiteren mit Brom reagierenden Atomgruppen enthält. Sonst wird man, wie auch in Proben, die Thioäther neben Disulfiden enthalten, die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure durchführen. Das Disulfid wird dabei über die SH-Gruppen (Cystin → Cystein) und der Thioäther über das abgespaltene Alkyljodid bestimmt. Enthält die Probe keine weiteren mit Brom reagierenden Verbindungen oder Atomgruppen, können diese bei den Thioverbindungen auch aus der Differenz berechnet werden. Dazu bestimmt man mit einer Substanzeinwaage die Summe Disulfid + Thioäther mit Brom und in einer zweiten Probe das Disulfid nach Reduktion als Mercaptan oder den Thioäther über das Alkyljodid.

IV. Isocyanat- und Isothiocyanatgruppe

Von den zur Bestimmung dieser Verbindungen beschriebenen Reaktionen[12] ermöglicht die Umsetzung mit Aminen, auch kleine Mengen

einfach und genau zu bestimmen. Es entstehen dabei alkylierte Harnstoffe bzw. Thioharnstoffe

$$R{-}N{=}C{=}O + R'NH_2 \rightarrow R{-}NHC(=O)NH{-}R',$$

$$R{-}N{=}C{=}S + R'NH_2 \rightarrow R{-}NHC(=S)NH{-}R'.$$

Die Kondensation tritt bereits bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit ein. Die nachstehend beschriebene Ausführung wurde von uns aus der Makromethode von *W. Siefken*[13] entwickelt.

Die in Monochlorbenzol gelöste Substanz wird mit überschüssigem *Dibutyl-* (oder *Di-isobutyl-*) *Amin* versetzt. Nach 5 Minuten wird die überschüssige Aminlösung nach Zugabe von Methanol mit gestellter Säure gegen Bromphenolblau als Indikator zurücktitriert.

Reagenzien

Monochlorbenzol (Sp. = 132° C).

(n)-Dibutylamin (p. a.).

Dibutylaminlösung. In einen 100-ml-Meßkolben pipettiert man genau 2,0 ml Dibutylamin und füllt mit Monochlorbenzol bis zur Marke auf. 1 ml der Lösung entspricht 5,75 ml 0,02-n Salzsäure.

Methanol (p. a.).

0,02-n Salzsäure.

0,1% methanolische Bromphenolblaulösung.

Ausführung

Da niedere Ester der Isocyan- und Isothiocyanwasserstoffsäure Flüssigkeiten mit erstickenden und zu Tränen reizenden Eigenschaften sind und auch die festen Ester (Senföle) z. B. der Naphthalin- und Pyrenreihe gesundheitsschädigend sind, wird man die Analysensubstanz unter einem guten Abzug entnehmen und verschlossen zur Wägung bringen.

Für feste Substanzen benutzt man das Wägeröhrchen mit Schliffstopfen. Flüssigkeiten werden in Kapillaren eingewogen.

Die Substanz (5 bis 10 mg) wird in einen Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen von 250 ml Inhalt gebracht, in den man zuvor 4 ml Monochlorbenzol pipettiert hat. Kapillaren werden mit einem Glasstab auf dem Kolbenboden zerdrückt und das Ende des Glasstabes mit 0,5 bis 1 ml Chlorbenzol abgespült. Zur Auflösung der Substanz im Chlorbenzol wird vorsichtig umgeschwenkt. Dann werden genau 2,0 ml der Dibutylaminlösung und 30 ml Methanol zugegeben. Man verschließt den Kolben und schwenkt einige Minuten vorsichtig um, damit Substanzen mit

hohem Dampfdruck vollständig absorbiert werden. Nun gibt man 3 Tropfen des Bromphenolblau-Indikators zu und titriert die blaue Lösung mit der 0,02-n Salzsäure, bis sie nahezu farblos ist. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Lösung nur noch schwach hellgrün gefärbt ist.

In einem zweiten Ansatz (Leerversuch), der genau gleich durchzuführen ist, bestimmt man die von der gleichen Menge Dibutylamin benötigte 0,02-n Salzsäure (Titration *A*).

Zur Berechnung der Isocyanat- bzw. Isothiocyanatgruppe hat man von diesem Verbrauch die im Hauptversuch titrierte Säure abzuziehen (Titration *B*).

1 ml 0,02-n Salzsäure ≡ 0,8404 mg NCO bzw. 1,1616 mg NCS.

$$\% \text{ NCO} = \frac{\text{ml 0,02-n HCl } (A - B) \cdot 0{,}8404 \cdot 100}{\text{mg Substanzeinwaage}},$$

$$\% \text{ NCS} = \frac{\text{ml 0,02-n HCl } (A - B) \cdot 1{,}1616 \cdot 100}{\text{mg Substanzeinwaage}}.$$

Die Genauigkeit der Methode beträgt ± 0,5%.

Bemerkung: Es ist auch möglich, mit 0,01-n Salzsäure zu titrieren. Um dabei eine Trübung der Lösung durch das Chlorbenzol wegen der größeren Wassermenge zu vermeiden, muß die Methanolzugabe auf 60 bis 70 ml erhöht werden. Für in Monochlorbenzol unlösliche Substanzen kann Dioxan verwendet werden[14].

Zusammenfassung

Vier einfache Methoden zur Bestimmung von Atomgruppen werden beschrieben. Die Unterscheidung von *Carbonsäureanhydriden* und *Lactonen* von Carbonsäuren und deren alkalimetrische Bestimmung neben solchen Säuren werden angegeben. Ferner wird eine Mikromodifikation der Methode von *Menschutkin* und *Wasilijew* zur bromometrischen Bestimmung der Carbonsäureanhydride mit 2,4-Dichloranilin mitgeteilt. Für Verbindungen mit *Mercaptogruppen*, die in Wasser und Eisessig unlöslich sind oder wenn sie jodaddierende Gruppen enthalten und daher jodometrisch nicht direkt bestimmt werden können, wird eine Mikromethode beschrieben, nach der Mercaptogruppen in indifferenten Lösungsmitteln mit organischen Kupfer(II)-salzen und Jodid indirekt genau bestimmt werden können. Ein weiteres bromometrisches Verfahren wird für *Disulfide* und *Dialkylsulfide* (Thioäther) beschrieben. Es beruht auf der Oxydation solcher Verbindungen zu Sulfonen. Dabei benötigen Disulfide 10 und Thioäther 4 Atome Brom. Im Anschluß daran werden weitere Verfahren angeführt, mit deren Hilfe man Disulfide neben Dialkylsulfiden, eventuell Mercaptanen bestimmen kann. Schließlich wird noch gezeigt, wie man mit Mikromengen analog der Makromethode die *Isocyanat-* und *Isothiocyanatgruppe* durch Kondensation mit über-

schüssigem Amin (Dibutylamin) in alkylierte Harnstoffe bzw. Thioharnstoffe überführt. Durch Zurücktitrieren des überschüssigen Amins erhält man die vorhandene Menge —NCO bzw. —NCS.

Summary

Four simple methods are described for determining groups of atoms. A method is given for distinguishing *anhydrides* and *lactones* of carboxylic acids from *carboxylic acids*, and for their alkalimetric determination in the presence of such acids. Also a micro modification of the method of *Menschutkin* and *Wasilijew* for the bromometric determination of carboxylic acid anhydrides with 2,4-dichloroaniline is given. A micro method is given for compounds containing *mercapto groups*, which are not soluble in water and glacial acetic acid, or which contain groups that add iodine and hence cannot be directly determined iodometrically. The mercapto groups can be determined accurately in indifferent solvents by means of organic copper (II) salts and iodide through this indirect procedure. Another bromometric method is described for *disulfides* and *dialkyl sulfides* (thioethers). It is based on the oxidation of such compounds to sulfones. Disulfides require 10 and thioethers 4 atoms of bromine to accomplish this. Other procedures are included with whose aid disulfides can be determined in the presence of dialkyl sulfides or mercaptans. Finally it is shown how, analogous to the macro methods, it is possible to convert micro quantities of *isocyanate-* and *isothiocyanate groups* into alkylated ureas or thioureas by condensation with excess amine (dibutylamine). The quantity of —NCO or —NCS present is measured by back-titration of the excess amine.

Résumé

Description de quatre méthodes simples de détermination de groupements d'atomes. Description de la différenciation des *anhydrides* et des *lactones* d'*acides carboxyliques* et de leur détermination alcalimétrique en présence de ces acides. Communication d'une micromodification de la méthode de *Menschutkin* et *Wasilijew* pour la détermination bromométrique des anhydrides d'acides carboxyliques à l'aide de la dichloro-2,4-aniline. Pour les combinaisons contenant des groupements *mercaptans* et qui sont insolubles dans l'eau ou l'acide acétique ou encore des groupements s'additionnant sur l'iode et qui, par conséquent, ne peuvent être dosés directement par iodométrie, l'auteur décrit une microméthode d'après laquelle les mercaptans sont dosés indirectement dans des solvants inertes à l'aide de sels cuivriques organiques et d'iodure. Description d'une autre technique bromométrique pour les *disulfures* et les *dialcoylsulfures* (thioéther). Elle repose sur l'oxydation de ces combinaisons et leur transformation en sulfones. Dans cette réaction, les disulfures consomment 10 atomes de brome et les thioéthers, 4. En outre, l'auteur introduit d'autres techniques à l'aide desquelles il est possible de doser les disulfures en présence de dialcoylsulfures et, éventuellement, des mercaptans. Il montre finalement qu'il est possible de transformer les groupements *isocyanate* et *isothiocyanate*, en microquantités, d'une façon analogue à la macro-méthode, par condensation sur une amine en excès (dibutylamine) avec obtention d'urées alcoylées ou encore de thiourées. Le titrage en retour de l'amine en excès permet de déterminer la quantité présente de —NCO ou encore de —NCS.

Literatur

[1] *N. Menschutkin* und *M. Wasilijew*, J. russ. Phys. chem. Ges. **21**, 192 (1889); *O. Spencer*, J. Assoc. Off. Agric. Chemists **7**, 493 (1923); *W. S. Calcott, F. L. English* und *O. C. Wilbur*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 942 (1945); *K. J. P. Orton* und *A. E. Bradfield*, J. Chem. Soc. London **1927**, 983; *E. Terlinck*, Chem.-Ztg. **53**, 850 (1929).

[2] *D. M. Smith, W. M. D. Bryant* und *J. Mitchell*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1700 (1941).

[3] *K. Fischer*, Angew. Chem. **48**, 394 (1935).

[4] *Th. Zerewitinoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2023 (1907); **41**, 2233 (1908); **42**, 4802 (1909); **43**, 3590 (1910); **47**, 1659, 2417 (1914).

[5] *A. Kekulé* und *A. Linnemann*, Ann. Chem. **123**, 273 (1862).

[6] *G. R. Bond*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **25**, 257 (1933); *R. H. Turk* und *E. E. Reid*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 713 (1945).

[7] *R. Kuhn, L. Birkofer* und *F. W. Quackenbush*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 407 (1939); vgl. *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, neubearbeitet von *H. Roth*, 7. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1958.

[8] *S. Siggia*, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. 2. Aufl. New York: Wiley. 1954. S. 132.

[9] *A. Holasek, H. Lieb* und *W. Merz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1216.

[10] *I. M. Kolthoff, D. R. May, P. Morgan, H. A. Laitinen* und *A. S. O'Brien*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 442 (1946).

[11] *S. Siggia* und *R. L. Edsberg*, Analyt. Chemistry **20**, 938 (1948).

[12] *Houben-Weyl*, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl. Herausgegeben von *E. Müller*. 2. Band. Stuttgart: Thieme. 1953. S. 556ff. und 599.

[13] *W. Siefken*, Ann. Chem. **562**, 100 (1949).

[14] *S. Siggia, J. Gordon* und *W. Hanna*, Analyt. Chemistry **20**, 1084 (1948).

Aus dem analytischen Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt am Main

Beiträge zur mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen

Von

F. Ehrenberger, S. Gorbach und W. Mann

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. April 1958)

I. Einleitung

Schütze[1] und *Zimmermann*[2] gelang es erstmals, den Sauerstoff in organischen Substanzen direkt zu bestimmen. Ihr Verfahren beruht bekanntlich auf der thermischen Zersetzung der Substanz im sauerstofffreien Stickstoffstrom, Überführung des gesamten Sauerstoffes über erhitzter Kohle in Kohlenmonoxyd und der gravimetrischen Bestimmung als Kohlendioxyd nach Oxydation mit Jodpentoxyd. *Schütze* und *Zimmermann* stellten noch einen konstanten Blindwert von 100 μg CO_2 in Rechnung. *Unterzaucher*[3] gelang es später, diese Methode zu einer blindwertfrei arbeitenden Mikromethode umzuarbeiten, unter anderem durch Einführung einer Umkehrspülung und durch die maßanalytische Bestimmung der Jodmenge, die sich ausscheidet, wenn das im Kohlekontakt gebildete CO über den auf 118° C erhitzten Kontakt aus Anhydrojodsäure ($HJO_3 \cdot J_2O_5$) streicht.

In vorliegender Arbeit wurde die Sauerstoffbestimmung durch Titration des entstehenden CO_2 mit potentiometrischer Endpunktanzeige unter Beibehaltung der sonstigen Arbeitsweise durchgeführt und die Umkehrspülung durch eine Ausspülgabel ersetzt.

II. Grundsätzliches

Der Sauerstoff einer organischen Substanz wird in üblicher Weise über dem Kohlekontakt bei 1120 bis 1140° C zu Kohlenmonoxyd umgesetzt. Störende Begleitgase werden durch Silberwolle, Ascarit®,

Phosphorpentoxyd auf Bimsstein und Magnesiumperchlorat absorbiert, das Kohlenmonoxyd über Jodpentoxyd oxydiert, das CO_2 nach Passieren einer Fritte in schwacher Bariumhydroxydlösung absorbiert und potentiometrisch titriert — ein Verfahren, das von *Oelsen*, *Haase* und *Graue*[4] für die Kohlenstoffbestimmung in Stahl ausgearbeitet wurde. Diese Titration ist im Prinzip eine Säure-Base-Titration.

Das entstandene CO_2 wird in eine Bariumhydroxydlösung eingeleitet, deren p_H bei etwa 11 liegen soll, um eine quantitative Absorption des CO_2 zu gewährleisten. Das absorbierte CO_2 fällt als $BaCO_3$ unter Erniedrigung des p_H-Wertes der Lösung aus. Um das p_H der Lösung dauernd auf 11 zu halten, wird das bei der Absorption des CO_2 verbrauchte $Ba(OH)_2$ während der Analyse durch wiederholte Zugabe einer eingestellten Bariumhydroxydlösung aus einer Bürette ersetzt. Die Summe aller Einzeltitrationen ergibt zu Ende der Analyse das Volumen der verbrauchten Bariumhydroxydlösung; deren Wirkungswert wird empirisch bestimmt (s. unten). Für die p_H-Messung bei p_H 11 ist die übliche Messung mit der Glaselektrode oder der Chinhydronelektrode nicht geeignet. An deren Stelle tritt das Oxydationsmittel H_2O_2, das sein Potential bei einer p_H-Verschiebung gleichfalls ändert und auch im Gebiet um p_H 11 an einer blanken Pt-Elektrode eine schnelle und reversible Einstellung gibt. In Abb. 1 ist das Redoxpotential der nach *Oelsen* angesetzten $Ba(OH)_2$—H_2O_2-Lösung in Abhängigkeit vom p_H-Wert nach eigenen Messungen angegeben.

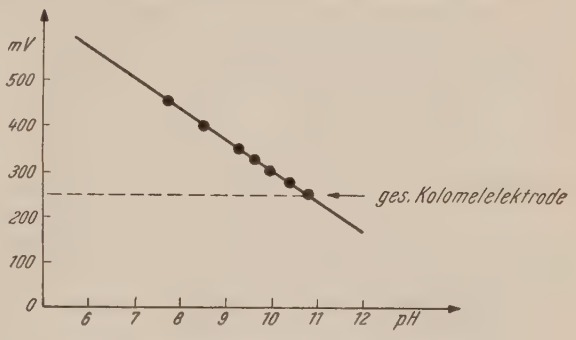


Abb. 1. p_H-Abhängigkeit der H_2O_2/O_2-Elektrode

Da dieses Redoxpotential den Wert + 249 mV (gegen die Normal-H_2-Elektrode) etwa bei p_H 11 erreicht, ergibt sich eine Potentialdifferenz von 0, wenn man als Vergleichselektrode die ges. Kalomelelektrode verwendet. Es ist zweckmäßig, als Absorptionslösung zu Analysenbeginn eine $BaCl_2/H_2O_2$-Lösung vorzulegen und dieser soviel $Ba(OH)_2$-Lösung zuzugeben, bis der Potentialunterschied der Meßkette 0 ist. Sowohl diese erste Einstellung, die in 1 bis 2 Minuten ausführbar ist, als auch die Titration während der Analyse kann unmittelbar mit einem Galvanometer (500 bis 1000 Ω) verfolgt werden, da der Meßkette durch diese Einstellung praktisch kein Strom entnommen wird.

III. Die Apparatur

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus dem Verbrennungsrohr mit der Ausspülgabel, dem Verbrennungsofen, dem beweglichen Bunsenbrenner, dem Reinigungs-, Oxydations- und zuletzt dem Absorptionstrakt mit Titriervorrichtung (Abb. 2, 3, 4).

Als Verbrennungsofen wurde ein Langbrenner, 20 cm lang, auf die Transporteinrichtung eines Heraeus-CHNO-Automaten gestellt und die Temperatur mit einem Stöpseltransformator (0 bis 42 Volt) auf 1120 bis

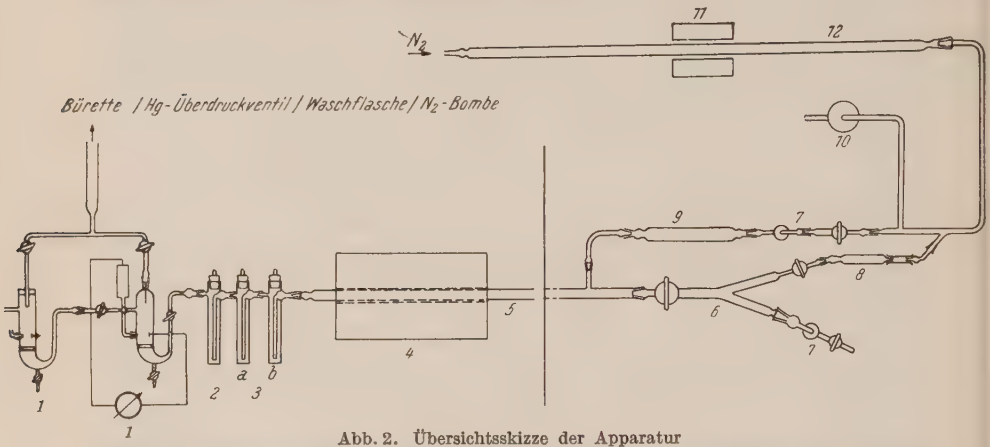


Abb. 2. Übersichtsskizze der Apparatur

1 Absorptionsgefäße und Bürette, *2* Schütze-Kontakt, *3* Gasreinigungsröhrchen (*a* $^2/_3$ P_2O_5 auf Bimsstein, $^1/_3$ $MgClO_4$, *b* Ascarit), *4* Langbrenner, *5* Quarzrohr, *6* Ausspülgabel mit Schleusenhahn, *7* Blasenzähler mit Mikrohahn, *8* $MgClO_4$-Röhrchen, *9* P_2O_5—$MgClO_4$-Röhrchen, *10* Hg-Überdruckventil, *11* Vorverbrennungsofen für Gasreinigung (500° C), *12* Gasreinigungsrohr (Cu)

1140° C eingeregelt. Für die Halbmikrosauerstoffbestimmung wird ein Langbrenner von 25 cm Länge verwendet und dementsprechend auch der Schütze-Kontakt etwas größer gewählt.

Um während der Verbrennung einer Probe bereits die nächste Substanzeinwaage in die Apparatur einführen und entlüften zu können, wurde eine besondere Ausspülgabel* entwickelt (Abb. 3). Diese ist über einen NS-14-Schliff mit dem Verbrennungsrohr verbunden und trägt in der Mitte den großen Schleusenhahn mit einer Bohrung von 10,5 mm. Das andere Ende ist gegabelt; der eine Schenkel wird über einen Hahn mit der Stickstoffzufuhr verbunden, der andere, über den die Substanzschiffchen in die Ausspülgabel eingeführt werden, mündet in einen NS-14-Schliffkern, auf den während des Entlüftens eine Schliffkappe mit Blasenzähler aufgesetzt wird.

Die zu analysierende Substanz wird in ein Platinschiffchen eingewogen und dieses in ein Nickelschiffchen* (22/5/3,8 mm aus reinem Nickelblech,

* Lieferfirma: Heraeus Quarzschmelze GmbH., Hanau/Main.

0,5 mm stark) gestellt. Nach Abnahme der Verschlußkappe wird das beschickte Nickelschiffchen mit einer Pinzette in die Ausspülgabel eingeführt und nach Aufsetzen der Verschlußkappe mit Stickstoff entlüftet. Nach etwa 15 Minuten Entlüftung wird der Hahn der Verschlußkappe geschlossen, der Schleusenhahn geöffnet, das beschickte Nickelschiffchen mit einem Magneten* ins Rohr gezogen und nach Schließen des Schleusenhahnes die Verbrennung wie üblich ausgeführt. Das

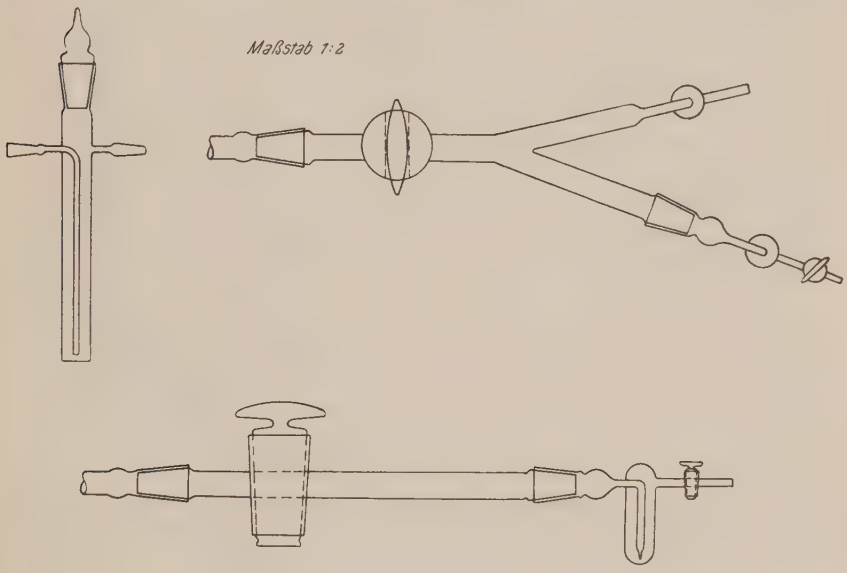


Abb. 3

Substanzschiffchen wird soweit als möglich an den Langbrenner herangeführt, um die Verbrennungszeit abzukürzen. Die eigentliche Verbrennung mit Nachverbrennung pflegt in 10 bis 15 Minuten beendet zu sein.

Während die erste Substanz im Rohr verbrannt wird, kann bereits eine zweite in der Ausspülgabel entlüftet werden. Ist die Analyse beendet, wird durch den Schleusenhahn das im Rohr befindliche Verbrennungsschiffchen magnetisch in den einen Schenkel der Ausspülgabel zurückgezogen, das im anderen Schenkel bereitstehende Substanzschiffchen ins Rohr geschleust und die zweite Verbrennung ausgeführt.

Flüssigkeiten werden in feinen Quarzkapillaren*, die für den magnetischen Transport einen Eisen- oder Nickelkern tragen, eingewogen.

* Lieferfirma: Heraeus Quarzschmelze GmbH., Hanau/Main.

Gelangen sehr flüchtige Substanzen zur Analyse, so werden die Kapillaren während der Entlüftung in der Ausspülgabel von außen mit Kohlensäureschnee gekühlt. Diese Ausspülgabel verkürzt bei Serienbestimmungen die Dauer der Analysen beträchtlich, da die Wartezeiten zwischen zwei Analysen wegfallen und niemals Luft in das Verbrennungsrohr gelangen kann. Außerdem muß der Stickstoff beim Ausspülen nicht erst den auf über 1100° C aufgeheizten Kohlekontakt passieren.

Das Gefäß für die potentiometrische CO_2-Bestimmung ist in Abb. 4 dargestellt. Es besteht aus einem zylindrischen Absorptionsgefäß, dessen Boden eine feinporige Glasfritte (*G 3*) bildet, durch die der CO_2-haltige Stickstoffstrom in die Absorptionslösung sehr fein zerstäubt wird.

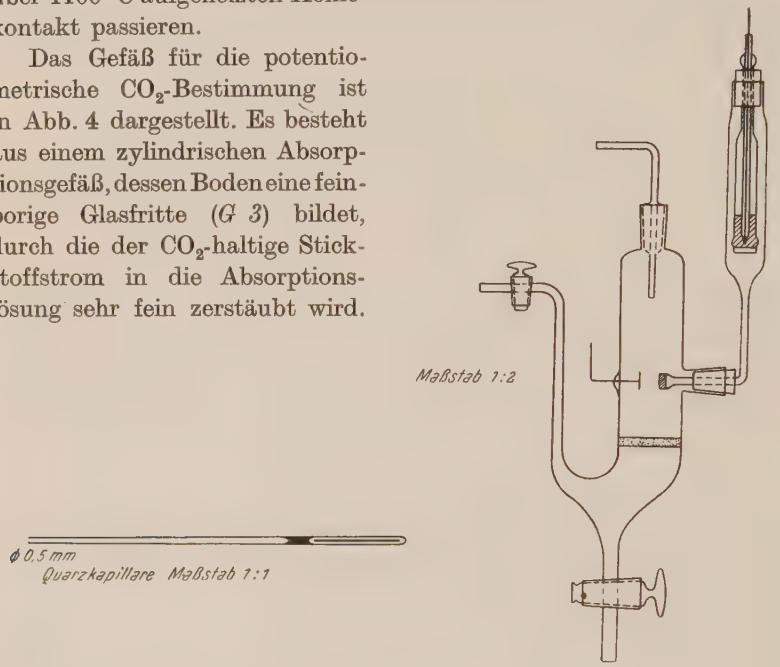


Abb. 4. Absorptionsgefäß

Etwa in halber Höhe des Absorptionsraumes ist eine Platinelektrode eingeschmolzen, der eine Kalomelelektrode gegenübersteht, die als Bezugselektrode dient. Ein empfindliches Galvanometer (Millivoltmeter zur Temperaturmessung, etwa 500 Ω, 0 bis 20 mV, 1 Teilstrich = 0,1 mV) schließt den Stromkreis.

Bei Substanzen mit hohem Sauerstoffgehalt ($>$ 10 bis 15%) reicht infolge zu geringer Absorptionsgeschwindigkeit ein Absorptionsgefäß nicht aus, um das in größerer Menge gebildete CO_2 festzuhalten; daher wurde noch ein zweites Absorptionsgefäß hinter das erste geschaltet (s. unten).

Für den praktischen Einsatz im Laboratorium wurden die Titrationsvorrichtungen beider Absorptionsgefäße automatisiert (Knick-Verstärker, HB-Fotozellenkleinregler und Bürette mit Magnetventil).

IV. Lösungen und Reagenzien

Die Reagenzien entsprechen denen der Schütze-Zimmermann-Methode, nur wird der Ruß für den Kohlekontakt im Wasserstoffstrom durchgeglüht, bevor das Verbrennungsrohr damit beschickt wird; er arbeitet so bereits nach wenigen Stunden blindwertfrei. Auch die Platinschiffchen werden vor ihrer Verwendung im Wasserstoffstrom durchgeglüht, um etwa anhaftendes Oxyd zu reduzieren. Der Ascarit® im Reinigungstrakt wird wöchentlich mit einem Tropfen Wasser angefeuchtet, damit die bei der Verbrennung von starkhalogenierten Substanzen freiwerdenden Halogene quantitativ festgehalten werden.

Es werden ferner zwei Lösungen benötigt:

a) Absorptionslösung = Lösung A:

10 g $BaCl_2$ werden in H_2O gelöst, mit 5 ml C_2H_5OH und 0,5 ml H_2O_2 (30%ig) versetzt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. Diese Lösung braucht weder filtriert noch gegen Kohlensäure aus der Luft geschützt zu werden.

b) Titrierlösung = Lösung B:

3,8 g $BaCl_2$ und 1,06 g NaOH p. a. werden in 2 l ausgekochtem, dest. Wasser gelöst und unter Stickstoff als Schutzgas in eine Flasche filtriert, auf die sodann eine automatische Mikrobürette aufgesetzt wird, die man durch ein Natronkalkröhrchen gegen CO_2 aus der Luft schützt. Der Titer der Lösung B wird durch Verbrennung einer Anzahl Testsubstanzen ermittelt. Der theoretische Sauerstoffgehalt in μg pro Einwaage, dividiert durch das Volumen der verbrauchten Titrierlösung in ml ergibt die μg O/ml.

V. Ausführung der Bestimmung

Sobald der Verbrennungsofen die Arbeitstemperatur (1120 bis 1140° C) erreicht hat, wird die Absorptionsvorlage an den Schütze-Kontakt mittels Schliff (gedichtet mit Krönigschem Glaskitt) angeschlossen, der Stickstoffstrom auf zirka 4 bis 6 Blasen/sek eingestellt und die Absorptionsvorlage mit etwa 20 ml Lösung A beschickt. Das Galvanometer zeigt vorerst eine negative Spannung an. Man bringt den Galvanometerzeiger durch Zugabe von Lösung B auf ein Potential von etwa + 1 mV zurück. Es ist nicht vorteilhaft (falls nicht ein Null-Instrument zur Verfügung steht), das Millivoltmeter auf 0 einzustellen, da beim geringsten Übertitrieren (das an sich nicht nachteilig ist) der Zeiger links anschlägt. Arbeitet die Apparatur blindwertfrei, so bleibt der Zeiger des Millivoltmeters unbeweglich und zeigt während 10 bis 15 Minuten keinerlei Potentialänderung an.

Es wird mit der Analyse begonnen, wenn die Potentialänderung in 10 Minuten weniger als etwa 0,2 mV beträgt. Das in der Ausspülgabel luftfrei gespülte Substanzschiffchen wird magnetisch ins Rohr geschleust und sogleich die Verbrennung durchgeführt. Bei Eintritt der ersten Mengen CO_2, das ist nach etwa 5 Minuten, beginnt der Zeiger des Meßgerätes zu wandern. Durch dauernde Zugabe von Titrierlösung wird er in der Nähe des Ausgangspotentials gehalten. Nach etwa 20 Minuten tritt keine merkliche Potentialänderung mehr ein und die Analyse ist beendet. Zuletzt wird genau auf das Ausgangspotential zurücktitriert.

War der Verbrauch an Titrierlösung gering (je nach Sauerstoffgehalt einer Substanz), kann ohne Auswechseln der Absorptionslösung mit der nächsten Verbrennung begonnen werden. Die Potentialkonstanz tritt bei frisch vorgelegter Lösung A zuweilen erst nach einigen Minuten ein; deshalb ist es besonders vorteilhaft, daß die jeweils austitrierte Lösung wieder benutzt werden kann. Ist die Flüssigkeitsmenge und der Niederschlag von $BaCO_3$ im Absorptionsgefäß stark angestiegen, wird der Verbindungshahn zwischen den beiden Absorptionsgefäßen geschlossen, die Titrierkapillare zur Vorlage *1* gelöst und mittels Vakuum die Lösung aus Absorptionsgefäß *1* abgezogen, mit Hilfe eines Trichters zirka 20 ml Lösung A zugegeben, die Titrierkapillare aufgesetzt, mit einem Federchen gesichert und der Verbindungshahn zu Absorptionsgefäß *2* wieder geöffnet. Wird das Auswechseln in dieser Reihenfolge durchgeführt, tritt keine Absorptionslösung durch die Fritten. Da die Fritte der Absorptionsvorlage *2* dem Gasstrom einen kleinen Widerstand entgegensetzt, muß die Bürette unter mäßigen Stickstoffdruck gesetzt werden, um ein Zufließen von Titrierlösung in die Absorptionsvorlage *1* zu ermöglichen. Nach dem Aufpumpen der Bürette wird der Druck über den Dreiweghahn weggenommen, damit sich die Bürette auf 0 einstellt. Zum Titrieren wird eine Bürette mit einem zweiarmigen Ausfluß verwendet, wobei die erste Kapillare mittels Schliff mit der Absorptionsvorlage *1* verbunden wird. Die andere wird durch einen durchbohrten Gummistopfen in das zweite Absorptionsgefäß geführt. Diese Doppeltitration ist ebenso schnell wie die einfache und außer einem zweiten Millivoltmeter ist apparativ kein nennenswert größerer Aufwand notwendig. Die Beleganalysen zeigen, daß durch Verwendung eines doppelten Absorptionsgefäßes die Absorption von CO_2 quantitativ ist. Bei Verbrennung von Substanzen mit einem Sauerstoffgehalt unter 10% ist die CO_2-Absorption bereits im ersten Absorptionsgefäß quantitativ.

Soll die Apparatur außer Betrieb gesetzt werden, so wird die Absorptionslösung soweit wie möglich abgesaugt, die Schliffverbindung vorsichtig gelöst (Apparatur steht unter N-Druck) und das Absorptionsgefäß mit Methanol gespült und trockengesaugt. Anhaftendes $BaCO_3$ wird nicht

entfernt, da es durch Verengerung der Poren in der Fritte die Ausbildung sehr feiner Gasbläschen begünstigt.

Während der Analyse ist darauf zu achten, daß der Gasstrom durch die Fritte fein zerstäubt wird. Sind die Bläschen zu grob, treten Absorptionsverluste auf; ebenso wenn durch irgendwelche Umstände Absorptionslösung durch die Fritte tritt, da dieser Teil ebenfalls CO_2 absorbiert, sich aber der potentiometrischen Titration entzieht.

VI. Die Titerstellung der Lösung B

Der Titer der Lösung B wird empirisch durch mehrmalige Verbrennung von Acetanilid oder anderen reinen Substanzen ermittelt.

VII. Fehlerdiskussion

Es konnte beobachtet werden, daß die Verbrennung einer Substanz mit hohem Sauerstoffgehalt nach vorhergehender Analyse einer Substanz mit niedrigem Sauerstoffgehalt etwas zu tiefe Sauerstoffwerte gibt und umgekehrt. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei der gravimetrischen Bestimmung gemacht. Es wurden jedoch richtige Sauerstoffwerte gefunden, wenn vorher eine Testsubstanz mit ähnlich hohem Sauerstoffgehalt verbrannt oder eine Vorverbrennung mit der zu analysierenden Substanz durchgeführt wurde.

Drei Testsubstanzen mit verschieden hohem Sauerstoffgehalt ergaben auf Grundlage des mit Acetanilid ermittelten Titers in einer Apparatur mit nur *einem* Absorptionsgefäß die in Tabelle 1 angegebenen Sauerstoffgehalte.

Tabelle 1

Substanz	Einwaage in mg	n	% O ber.	Mittel % O	d	s	Bemerkungen
Acetanilid.....	2—5	7	11,84	—	—	0,13	Faktor für Lösung B = 92,7 μg O/ml
Benzoesäure ..	2—3	10	26,20	25,82	— 0,38	0,18	
Acetylsalicylsäure	1,8—2,5	10	35,52	34,71	— 0,81	0,43	
Weinsäure	1,2—2,0	10	63,96	61,36	— 2,60	0,75	

n = Anzahl der Verbrennungen; d = Abweichung des mittleren vom theoretischen Sauerstoffwert; s = Standardabweichung[5].

Die Ergebnisse zeigen, daß die Abweichung des mittleren vom theoretischen Sauerstoffwert mit steigendem Sauerstoffgehalt der Substanz größer wird. Die Vermutung, daß die Ursache dieser Abweichung in einem geringfügigen, aber mit dem Sauerstoffgehalt der Substanz ansteigenden Verlust von nicht absorbiertem CO_2 liegt, konnte durch Ver-

wendung von zwei hintereinandergeschalteten Absorptionsgefäßen bewiesen werden (vgl. Abb. 1).

Der CO_2-beladene Stickstoffstrom wird durch eine *G 3*-Fritte in das Absorptionsgefäß *1* fein zerstäubt und dabei die Hauptmenge von CO_2 absorbiert. Die Restmenge CO_2 wird im Absorptionsgefäß *2* festgehalten. Für Absorptionsgefäß *2* genügt eine *G 2*-Fritte, damit die Apparatur nicht unter einen unnötig hohen Druck gesetzt wird. Da im Gefäß *2* nur wenig $Ba(OH)_2$-Lösung verbraucht wird, ist ein Auswechseln dieser Absorptionslösung erst nach 10 und mehr Analysen erforderlich, während im Absorptionsgefäß *1* nach zwei, höchstens drei Analysen die Lösung erneuert werden muß.

Die in Tabelle 2 angeführten Beleganalysen zeigen, daß nunmehr die Standardabweichung nur noch wenig vom Sauerstoffgehalt abhängt.

Tabelle 2

Substanz	Einwaage in mg	n	% O ber.	% O gef.	d	s	Bemerkungen
Benzoesäure ..	3—6	10	26,20	—		0,11	Aus 10 Verbrennungen wurde der Titer für Lösung B ermittelt = 163,2 μg O/ml
Acetanilid.....	3—6	10	11,84	11,85 (mittel)		0,11	
Acetylsalicylsäure	2—5	10	35,52	35,44 (mittel)		0,22	
Weinsäure	1,5—3	10	63,96	63,81 (mittel)		0,28	
Cholesterin	6,766	1	4,14	4,22	+ 0,08		
Pentachlorphenol	7,012	1	6,01	6,19	+ 0,18		
Bromkampfer .	6,230	1	6,92	6,89	— 0,03		
Pentaacetylglucose	4,013	1	45,09	45,23	+ 0,14		
Ascorbinsäure .	2,630	1	54,50	54,74	+ 0,24		
Fumarsäure ...	3,149	1	55,14	54,94	— 0,20		

n = Anzahl der Verbrennungen; d = Abweichung des gefundenen vom berechneten Sauerstoffwert; s = Standardabweichung[5].

Schwefelhaltige Substanzen[6] ergeben bei der Verkrackung im N_2-Strom H_2S, CS_2 und COS, wobei nur H_2S von Ascarit® festgehalten wird, während CS_2 und COS an den Schütze-Kontakt gelangen und einen

Fehler verursachen. Diese Störungen lassen sich beseitigen, wenn man die Krackgase über einen auf 900° C erhitzten Kupferkontakt leitet. Es konnten dabei die von *Oita* und *Conway*[7] angegebenen Werte bestätigt werden (Tabelle 3).

Tabelle 3

Substanz	mg	% S ber.	% O ber.	% O gef.
Phenylvinylsulfon	4,759	19,06	19,02	19,0
Rhodaminbenzoesäure	5,353	16,49	16,5	16,6
Thioharnstoff	6,164	42,09	0,0	0,05

Herrn Dr. *R. Bock* und Herrn Ing. *S. Wagener* danken wir für wertvolle Hinweise und Herrn Dr. *M. Herrmann* für die Redoxpotentialmessungen.

Zusammenfassung

Die potentiometrische Bestimmung des Sauerstoffes als CO_2 mit automatischer Titration bietet gegenüber den bisher ausgeführten Methoden eine wesentliche Zeit- und Arbeitsersparnis, ergibt weniger Fehlanalysen und ist in der Handhabung einfacher als diese. Sie steht diesen an Genauigkeit nicht nach und wurde mit sehr gutem Erfolg auch im Spurenbereich angewendet. Die potentiometrische Endpunktanzeige gestattet einen besseren Einblick in das Analysengeschehen und zeigt objektiv den Endpunkt der Analyse sowie jederzeit die Blindwertfreiheit der Apparatur an. Nach dem potentiometrischen Verfahren wurden bereits über 2000 Sauerstoffanalysen ausgeführt, und man fand gute Übereinstimmung mit den Sauerstoffwerten nach dem Schütze-Zimmermann-Verfahren. Auch in stark halogen- und schwefelhaltigen Substanzen wurden richtige Sauerstoffwerte erhalten.

Summary

The potentiometric determination of oxygen as CO_2 with automatic titration affords a distinct saving of time and work as opposed to the methods used heretofore; it gives fewer erroneous analyses, and is simpler in execution than these. It is not less accurate than these and is employed with excellent success even in the region of traces. The potentiometric indication of the endpoint gives a better insight into the events of the analysis and at all times shows objectively the endpoint of the analysis as well as the freedom of the apparatus from blank values. The potentiometric procedure has already been employed in more than 2000 determinations of oxygen and the agreement with the oxygen values by the Schütze-Zimmermann method is good. Correct oxygen values were obtained likewise in samples containing much halogen and sulfur.

Résumé

Le dosage potentiométrique de l'oxygène après sa transformation en anhydride carbonique, par titrage automatique présente, par rapport aux

méthodes utilisées jusqu'à ce jour, les avantages d'une épargne considerable de temps et de travail, elle donne lieu à un nombre moindre d'erreurs d'analyse et sa mise en oeuvre est plus simple. Elle est aussi précise que ces méthodes et elle a été également appliquée avec succès dans le domaine de l'analyse des traces. L'indication potentiométrique du point final fournit un meilleur aperçu de l'état d'avancement de l'analyse et montre objectivement dans tous les cas ce point final ainsi que, d'ailleurs, l'absence d'essai à blanc de l'appareillage. La technique potentiométrique a été d'ores et déjà appliquée au dosage de l'oxygène dans plus de deux mille substances et les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de la méthode de Schütze et Zimmermann. On a obtenu également des résultats corrects d'oxygène pour des substances riches en halogènes et en soufre.

Literatur

[1] *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 245 (1939).
[2] *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **118**, 258 (1939).
[3] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940); Mikrochem. **36/37**, 706 (1951); Analyst **77**, 584 (1952); Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 822.
[4] *W. Oelsen* und *G. Graue*, Angew. Chem. **64**, 24 (1952); *W. Oelsen*, *H. Haase* und *G. Graue*, Arch. Eisenhüttenwesen **22**, 225 (1951).
[5] *H. Kaiser* und *H. Specker*, Z. analyt. Chem. **149**, 46 (1956).
[6] *A. O. Maylott* und *J. B. Lewis*, Analyt. Chemistry **22**, 1051 (1950).
[7] *I. J. Oita* und *H. S. Conway*, Analyt. Chemistry **26**, 600 (1954).

Aus der ärztlichen Abteilung und dem organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, A. G., Leverkusen

Die photometrische Mikrobestimmung des Vanadiums, insbesondere in biologischem Material

Von

W. Pilz

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 28. April 1958)

Das Vanadium und seine Salze gehören zu den Stoffen mit sehr hoher Toxizität. Nach *Franke*[3] beträgt die LD_{50} 8 bis 11 mg/kg (Ratte, i. p., Na-Vanadit), nach *Lyonnet*[6] sind 17 mg/kg letal (Kaninchen, i. v., Na-Metavanadat), *Laran*[5] fand ebenfalls 17 mg/kg (Hund, sbc., Na-Metavanadat) als letale Dosis. *Proescher* und *Seil*[9] fanden, daß 20 mg V_2O_5 für den Menschen toxisch und 30 mg letal sind.

Wegen dieser hohen Toxizität erscheint vom arbeitsmedizinischen und industriehygienischen Standpunkt eine Bestimmungsmethode für Vanadium insbesondere in biologischem Material sehr erwünscht, die auch sehr kleine Vanadiumgehalte in großen Substanzmengen (z. B. einige μg V in mehreren Hundert ml Urin) exakt zu bestimmen gestattet. Auch bei Tierversuchen wäre eine solche Methode von Wichtigkeit.

Das Verfahren von *Talvitie*[10] verlangt einen hohen Arbeitsaufwand, ist störanfällig und gerade im untersten Bereich (bei Gesamtvanadiummengen von 1 bis 10 μg) nicht sehr genau.

Auf der Suche nach genauen und empfindlichen Bestimmungsmöglichkeiten wurde im Anschluß an frühere Arbeiten[7] die violettblaue Färbung des Vanadiums mit Salicylhydroxamsäure weiter untersucht, obwohl *Bhaduri*[1] sich vor kurzem eingehend mit dieser Substanz und deren Reaktion beschäftigt hat. Wenn *Bhaduri* und *Ray*[2] in einer weiteren Arbeit, insbesondere im Hinblick auf die photometrische Vanadiumbestimmung, zu anderen Ergebnissen kamen als wir, mag das wohl hauptsächlich an dem Reagens liegen, das wir — nach den Angaben dieser Autoren hergestellt — nicht genügend rein und zur photometrischen Analyse deshalb kaum geeignet befinden konnten.

1. Darstellung und Reinigung von Salicylhydroxamsäure

Da die Salicylhydroxamsäure mit einer Vielzahl von Schwermetallen gefärbte Komplexe liefert, muß die Säure absolut frei von Metallspuren gewonnen werden, da sonst Störungen bei der photometrischen Analyse auftreten.

a) Darstellung

Die von *Bhaduri*[1] angegebene Darstellungsweise scheint wegen der geringen Ausbeuten und der stets mit anfallenden Salicylsäure wenig geeignet. Weit bessere, von Salicylsäure freie Ausbeuten liefert das 1889 von *Jeanrenaud*[4] beschriebene Verfahren. In Anlehnung daran wurde die Salicylhydroxamsäure wie folgt hergestellt:

76 g Salicylsäuremethylester (vorher zweckmäßig im Vakuum dest.) werden in eine kalte Lösung von 25 g Ätznatron in 300 ml Wasser eingetragen, wobei das weiße Na-Salz des Esters ausfällt. Nach Zusatz von 900 ml H_2O rührt man so lange, bis eine klare farblose Lösung entstanden ist, was etwa 45 Minuten dauert. Dann fügt man eine gekühlte Lösung von 35 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 25 g NaOH in 100 ml Wasser zu und läßt 24 Stunden stehen. Alle Operationen können bei Zimmertemperatur ausgeführt werden, die Temperatur soll aber nie über 25° steigen, da sonst Verseifung eintreten kann. Nach Ablauf dieser Zeit wird auf zirka p_H 1 bis 2 gebracht (konz. HCl), 5 bis 10 Minuten kräftig gerührt und die rohe Salicylhydroxamsäure alsbald abgesaugt und mit kaltem, etwas HCl enthaltendem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 70 bis 72%, der Fp. des Rohproduktes liegt meist zwischen 140 und 145°.

b) Reinigung

Zur Reinigung löst man 40 g der rohen, lufttrockenen Säure in 300 ml Aqua bidest., kocht nach Zusatz von 20 ml 20%iger NaOH und 20 ml T. T. Na (trithiokohlensaures Na, vgl. *Pilz* und Mitarbeiter[8]) der Kennzahl 1,0/40 kurz auf und saugt scharf ab. Im Filtrat, dem etwas Filterbrei zugefügt wird, zerstört man den Überschuß an T. T. Na mit 30 ml konz. HCl, kocht nochmals kurz auf und saugt vom Filterbrei und vom ausgeschiedenen Schwefel ab. Beim Erkalten kristallisiert aus dem Filtrat Salicylhydroxamsäure in feinen weißen Nadeln. Die so erhaltene Säure wird nochmals aus wenig heißem Wasser, das 10 ml Eisessig je Liter enthält, umkristallisiert. Nach dem Trocknen erhält man weiße bis schwach rosa gefärbte Nadeln vom Fp. 173 bis 174°, die Ausbeute beträgt 32 bis 36 g (80 bis 90% der Theorie).

Beim Abwägen und bei der Verarbeitung der Substanz darf diese niemals mit Metallspateln oder anderen metallischen Gegenständen in

Berührung kommen, da sonst unweigerlich Metallspuren in die Säure gelangen. Lösungen (auch solche in organischen Lösungsmitteln) sollen nur in Polyäthylenflaschen aufbewahrt werden.

c) Reinheitskriterien

Der Fp. der nach b) gereinigten Säure liegt höher, als in der Literatur[1,4] angegeben. Da die Salicylhydroxamsäure als Reagens zu quantitativen

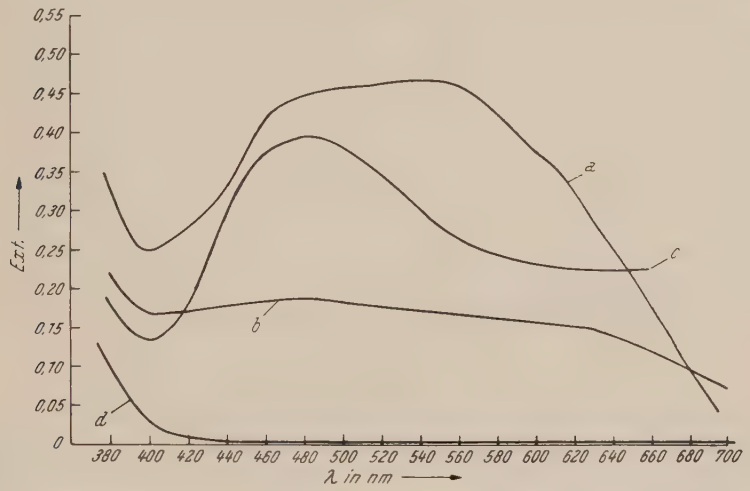


Abb. 1. Spektren von Salicylhydroxamsäure unterschiedlicher Reinheit (Erläuterung im Text)

photometrischen Analysen im Bereich des sichtbaren Lichtes verwendet werden soll, wurden die Spektren

a) des Rohproduktes,
b) des achtmal aus Wasser umkrist. Produktes,
c) des Rohproduktes nach anschließender viermaliger Reinigung aus Wasser, davon einmal mit Zusatz von etwas Kohle,
d) des nach obiger Vorschrift gereinigten Produktes

im Bereich von 400 bis 800 nm vermessen. Zur Photometrie wurden 0,5%ige Lösungen der Produkte in Essigester hergestellt (Leerwert: reines Lösungsmittel), gemessen wurde im Zeiss-Spektralphotometer PMQ II, die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Es zeigt sich, daß die nach dem oben beschriebenen Reinigungsverfahren erhaltene Substanz im sichtbaren Teil des Spektrums praktisch nicht absorbiert, während die nach anderen Reinigungsverfahren anfallenden Hydroxamsäuren zum Teil starke Absorption zeigen und damit für eine empfindliche photometrische Methode als Reagenzien ungeeignet erscheinen.

2. Photometrische Bestimmung von Vanadat in wäßrigen Lösungen

Da *Bhaduri* und *Ray*[2] eine kolorimetrische Bestimmungsmethode von Vanadat mit Salicylhydroxamsäure in wäßriger Lösung beschrieben haben, wurde versucht, diese Methode als Grundlage einer Vanadiumbestimmung in biologischem Material zu verwenden. Es war jedoch leider nicht möglich, die Angaben dieser Forscher in genügender Weise zu reproduzieren, so daß die ganze Methode neu erarbeitet werden mußte.

Vanadationen geben in schwach saurer Lösung mit Salicylhydroxamsäure einen violettblau gefärbten Komplex, der zur photometrischen Bestimmung herangezogen werden kann. Außer von der Vanadatkonzentration ist die Farbintensität von der Reagenskonzentration, vom p_H-Wert der Meßlösung und der Zeit zwischen der Fertigstellung des Ansatzes und der photometrischen Messung abhängig. Auch das Spektrum des Vanadiumkomplexes verläuft anders, als von *Bhaduri* und *Ray*[2] angegeben.

Reagenskomplexe mit Fremdionen absorbieren entweder im Absorptionsmaximum des Vanadiumkomplexes nicht oder werden vor der Bestimmung abgetrennt (vgl. weiter unten), so daß die Vanadiumbestimmung als weitgehend spezifisch anzusprechen ist.

a) Abhängigkeit der Farbintensität von der Reagensmenge

Zu gleichen Mengen von Vanadatlösungen bekannten Gehaltes in je einem 100 ml fassenden Meßkolben wurden 10 ml 1-n NaOH, 5 ml Eisessig und wechselnde Mengen einer 0,5%igen Lösung von Salicylhydroxamsäure in Wasser gefügt, zur Marke aufgefüllt und nach Ablauf einer Stunde die Extinktion bei 590 nm gegen Wasser gemessen. Dabei wurden die nebenstehenden Ergebnisse erhalten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Abhängigkeit der Extinktion von der Reagensmenge

Reagensmenge mg	Extinktion nm
2	0,057
5	0,177
10	0,345
20	0,482
50	0,540
100	0,540
150	0,542

Diese und weitere Resultate sind in Abb. 2 dargestellt. Reagenslösung und deren zuzusetzende Mengen sind in der Arbeitsvorschrift so bemessen, daß in 100 ml Meßlösung 100 mg Salicylhydroxamsäure enthalten sind. Damit bewegt man sich im geraden Teil der Kurve in Abb. 2.

b) Abhängigkeit der Farbintensität vom p_H-Wert der Meßlösung

Zum Studium der Abhängigkeit der Extinktion vom p_H-Wert der Meßlösung wurde eine Reihe von Ansätzen gleicher Vanadat- und Reagens-

konzentrationen bei verschiedenen p_H-Werten gemessen. Die Variation der p_H-Werte gelang durch Zusatz wechselnder Mengen Eisessig bzw.

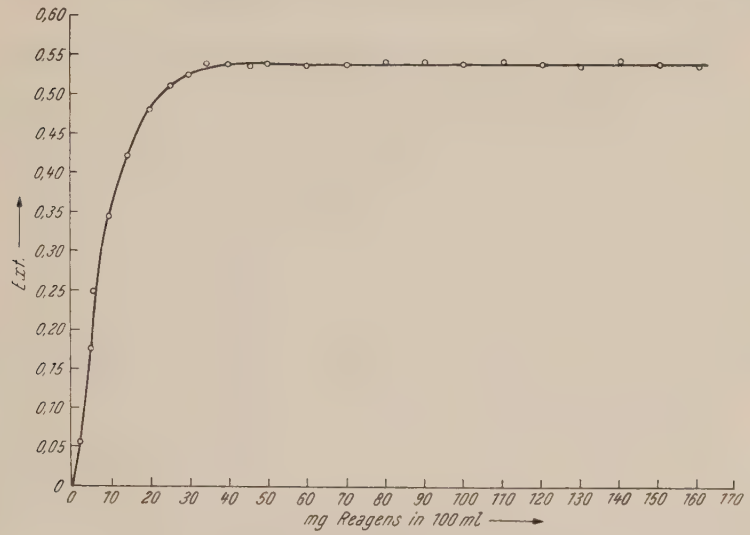


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion von der Reagensmenge

Salzsäure zu den entsprechenden Ansätzen. Die Ergebnisse (Tabelle 2) zeigen, daß zwischen p_H 3,5 und p_H 4,2 konstante Verhältnisse herrschen. Die p_H-Werte wurden nach der photometrischen Messung elektrometrisch (Glaselektrode) bestimmt.

Diese und eine Reihe weiterer Meßpunkte sind in Abb. 3 dargestellt. Für die praktische Analyse ist die zu-

Tabelle 2. Abhängigkeit der Extinktion vom p_H-Wert

p_H-Wert	Extinktion
3,3	0,468
3,5	0,540
3,7	0,541
3,9	0,538
4,2	0,541
4,5	0,476

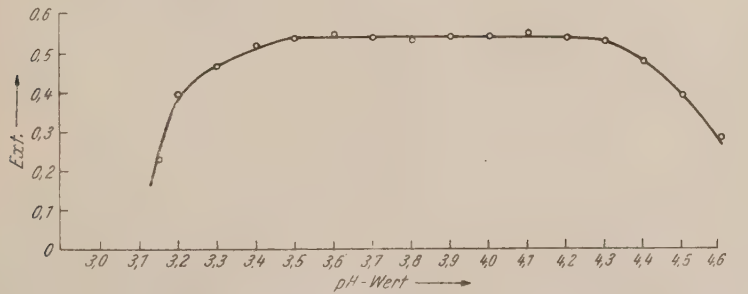


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion vom p_H-Wert

zusetzende Menge an Reagenzien so bemessen, daß die Meßlösung gut gepuffert ist und einen p_H-Wert von $3{,}8 \pm 0{,}1$ hat. Man liegt damit etwa in der Mitte des geraden Stückes der Kurve in Abb. 3.

c) Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit, Beständigkeit

Zur Feststellung der Zeitabhängigkeit wurde eine Reihe von Ansätzen gleicher Zusammensetzung nach Ablauf verschiedener Zeitintervalle photometrisch gemessen. Die Ergebnisse (Abb. 4) zeigen, daß das Extinktionsmaximum nach 45 Minuten erreicht wird und dann wenigstens 5 Stunden unverändert erhalten bleibt, sofern man die die Meßlösungen enthaltenden Kolben verschlossen hält. Für die praktische Analyse ist somit eine Wartezeit von 1 Stunde zwischen Fertigstellung des Ansatzes und der photometrischen Messung ausreichend.

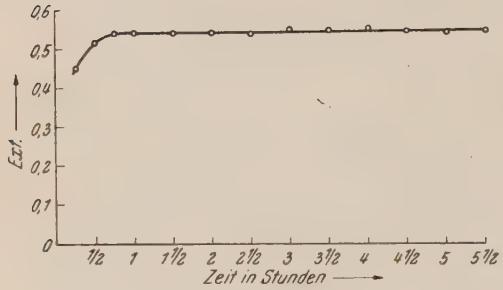


Abb. 4. Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit

d) Prüfung des Lambertschen Gesetzes

Zur Prüfung der Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes wurden mehrfach dieselben Meßansätze bei verschiedenen Schichtdicken photometriert. Die Messungen wurden sowohl im Elko II (Zeiss) als auch im Spektralphotometer PMQ II (Zeiss) mit denselben Ergebnissen durchgeführt. Ein Beispiel ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. Prüfung des Lambertschen Gesetzes

Schichtdicke mm	Extinktion gemessen	Extinktion auf 10 mm umgerechnet
50	1,450	0,290
20	0,582	0,291
10	0,291	0,291
5	0,146	0,292
1	0,029	0,290

e) Eichkurve

Die blauviolette Färbung des Vanadiumkomplexes der Salicylhydroxamsäure erfüllt wohl das Lambertsche Gesetz, nicht aber das Lambert-Beersche Gesetz. Die Abhängigkeit der Extinktion von der

Konzentration verläuft nicht linear, sondern logarithmisch. Man erhält als Eichkurve eine durch den Nullpunkt laufende Gerade, wenn man die Extinktion im logarithmischen Maßstab, die Konzentration dagegen

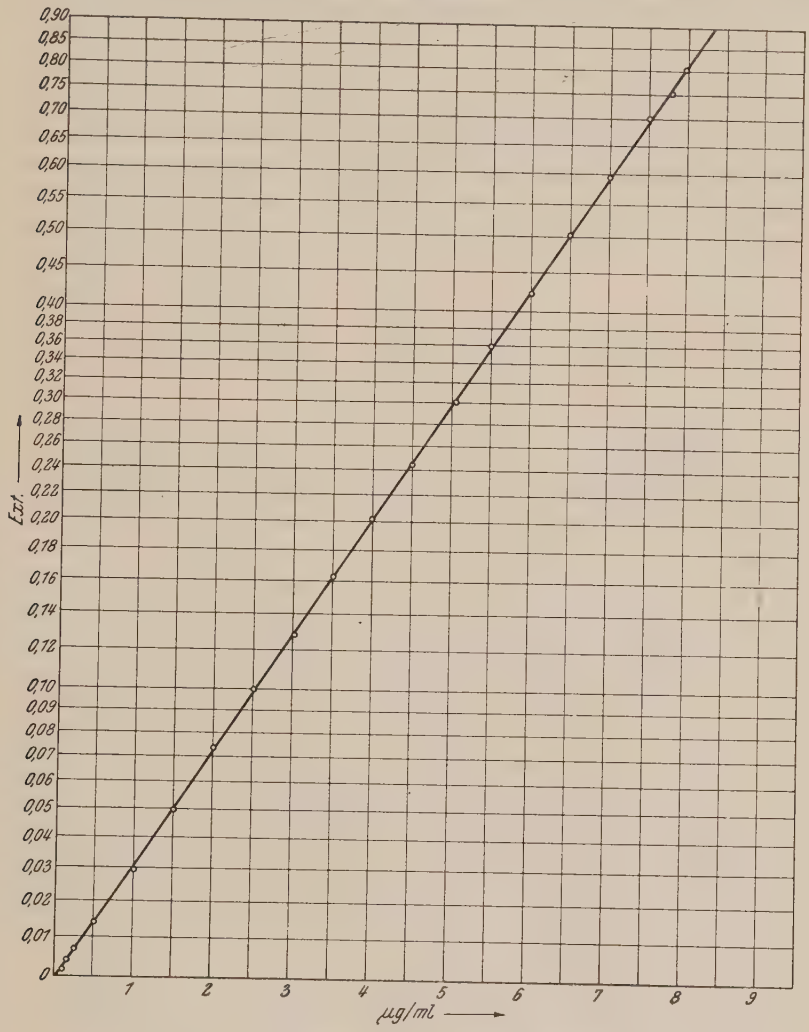


Abb. 5. Eichkurve zur Vanadiumbestimmung

linear aufträgt (vgl. Abb. 5). Man wird also in der Praxis das Resultat nicht errechnen, sondern aus der gemessenen Extinktion mit Hilfe der Eichkurve ermitteln.

Die Titerlösung zur Aufstellung der Eichkurve wurde durch Einwaage von V_2O_5 (Merck), Lösen in wäßrigem $NaHCO_3$ und Auffüllen zu einem

definierten Volumen erhalten. Zur Kontrolle wurden auch andere, wasserlösliche Vanadiumsalze (z. B. $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ Merck) eingewogen, gelöst, das Vanadium in der üblichen Weise in die fünfwertige Form gebracht, zu einem definierten Volumen aufgefüllt, verschiedene Mengen davon nach Arbeitsvorschrift aufgearbeitet und die erhaltenen Meßwerte mit denen der Eichkurve verglichen. Es zeigten sich in keinem Falle Abweichungen.

Da das Volumen der Meßlösung zwischen 10 und 250 ml und die zu verwendenden Schichtdicken zwischen 1 und 50 mm variierbar sind,

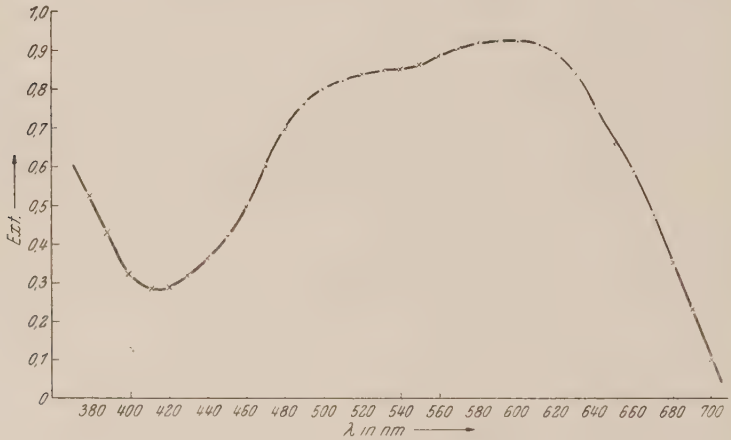


Abb. 6. Spektrum des V-Komplexes der Salicylhydroxamsäure

können nach der vorliegenden Methode Vanadiumgehalte von insgesamt 1 μg bis 2 mg bestimmt werden. Der mittlere Fehler bei V-Gehalten von 1 bis 500 μg beträgt $\pm$ 0,5 μg V. Farblösungen, die mehr als 15 μg V/ml Meßlösung enthalten, sind nur kurze Zeit stabil, nach etwa 90 Minuten beginnt die gefärbte Substanz auszuflocken. In diesem Falle ist es angebracht, die Meßlösung im Verhältnis 1 : 10 zu verdünnen (vgl. Arbeitsvorschrift).

Die Eichkurve ist bei Abbildung im oben erwähnten Maßstab im Extinktionsbereich von 0 bis 0,9 (bezogen auf 10 mm Schichtdicke!) eine Gerade. Alle photometrischen Messungen sollten in diesem Bereich liegen.

f) Spektrum

Das Spektrum des Vanadiumkomplexes der Salicylhydroxamsäure wurde im Spektralphotometer PMQ II vermessen. Das breite Absorptionsmaximum liegt zwischen 580 nm und 600 nm. Für die praktische

Analyse sind 590 nm vorzuschreiben. Der Leerwert der Reagenzien absorbiert bei dieser Wellenlänge überhaupt nicht, es kann also gegen Wasser gemessen werden. Das Spektrum ist in Abb. 6 wiedergegeben.

g) Reagenzien und Lösungen

1-n NaOH.

2%ige Lösung von Salicylhydroxamsäure in 1-n NaOH. Die Lösung wird mit dem nach obiger Vorschrift gereinigten Reagens hergestellt, das in kalter 1-n NaOH leicht löslich ist. Sie muß farblos bis schwach gelblich gefärbt sein, ist eine Woche haltbar, wenn sie in Polyäthylenflaschen und im Kühlschrank aufbewahrt wird, und muß verworfen werden, sobald sie sich rosa verfärbt.

Eisessig p. A. Merck.

h) Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Vanadium in reinen Vanadatlösungen

Man pipettiert einen aliquoten Teil der zu bestimmenden Lösung in einen Meßkolben passender Größe (die Endkonzentration an Vanadium soll zwischen 0,5 μg/ml und 5 μg/ml der Meßlösung liegen), fügt nacheinander 1-n NaOH, 2%iges Reagens in 1-n NaOH und Eisessig zu, füllt zur Marke auf, mischt gut durch und mißt nach Ablauf von 1 Stunde die Extinktion bei 590 nm (bei Filtergeräten mit dem entsprechenden Filter, z. B. S 59 bei Elko II) gegen Wasser als Leerwert. Das Resultat wird mit Hilfe der Eichkurve aus der für 10 mm Schichtdicke umgerechneten Extinktion erhalten. Die zuzusetzenden Reagensmengen richten sich nach dem Endvolumen der Meßlösung und sind aus Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4. Menge der zuzusetzenden Reagenzien

Endvolumen (ml) (Vol. des Meßkolbens)	1-n NaOH ml	2%iges Reagens ml	Eisessig ml
10	0,5	0,5	0,5
25	1	1	1
50	2,5	2,5	2,5
100	5	5	5
250	12	12	12

Selbstverständlich kann man auch einen bereits fertigen Ansatz, wenn er sich als zu konzentriert erweist, auf ein größeres Volumen bringen, muß aber darauf achten, auch die dem größeren Volumen entsprechenden, größeren Reagensmengen zu ergänzen. Häufig genügt aber schon die Wahl einer entsprechend kleinen Schichtdicke bei der photometrischen Messung, um in das günstigste Meßbereich zu gelangen.

i) Beleganalysen zur Bestimmung von Vanadium aus reinen Vanadatlösungen

Von verschiedenen konzentrierteren Vanadatlösungen bekannten Gehaltes wurden gemessene Mengen in entsprechende Meßkolben pipettiert und die Ansätze nach Arbeitsvorschrift aufgearbeitet. Ein Teil der hierbei erhaltenen Resultate ist in Tabelle 5 wiedergegeben. Der mittlere Fehler aus 125 Beleganalysen beträgt bei Vanadiummengen von 1 μg bis 500 μg $\pm$ 0,5 μg V.

Tabelle 5. Beleganalysen: Vanadium aus reinen Vanadatlösungen

V gegeben μg	Vol. der Meßlösung ml	V gefunden μg	Fehler μg V
2	10	1,9	— 0,1
5	10	5,1	+ 0,1
12	10	12,0	0,0
26	25	26,3	+ 0,3
45	25	45,0	0,0
130	50	129,5	— 0,5
360	100	359,7	— 0,3
480	100	480,0	0,0

3. Vanadiumbestimmung in biologischem Material

Biologisches Material (Urin, Kot, Blut, Organe usw.) enthält praktisch die meisten Elemente, wenn auch zum Teil nur als Spuren. Da ein Teil der hier vorkommenden Schwermetalle auch mit Salicylhydroxamsäure gefärbte Komplexe liefert, war zunächst ein Weg zu suchen, diese Elemente vor der Farbreaktion abzutrennen.

a) Einfluß und Abtrennung von Fremdionen

Das in allen Fällen anwesende und die Vanadiumbestimmung am meisten störende Metall ist Eisen. Bei Tierversuchen am Hund fanden wir im Urin größere Mengen Kupfer (einige mg%), das von einem Messinggitter im Stoffwechselkäfig stammte.

Die Abtrennung aller störenden Kationen gelingt mühelos durch eine Fällung mit NaOH vor dem Ausführen der Farbreaktion. Die zur kolorimetrischen Endbestimmung vorgeschriebene NaOH-Menge ist in allen Fällen ausreichend. Vor der Ausführung der Farbreaktion wird filtriert und kurz nachgewaschen (zur praktischen Ausführung vgl. Arbeitsvorschrift).

Zur Prüfung dieser Methode wurden zu je der gleichen, bekannten Menge Vanadatlösung in einem Porzellantiegel jeweils 2 mg des bezeichneten Metalles (als wasserlösliches Salz) gefügt, zur Trockene eingedampft

und anschließend 1 Stunde bei 600° im elektrischen Ofen verascht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser aufgenommen, 5 ml 1-n NaOH zugesetzt, aufgekocht und in der in Abb. 7 dargestellten Apparatur in einen 100-ml-Meßkolben filtriert. Nach Zusatz von 5 ml Reagens und 5 ml Eisessig wurde zur Marke aufgefüllt und nach Ablauf von 1 Stunde die Extinktion gemessen. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Es zeigt sich, daß keinerlei Störung durch die zugesetzten Metallsalze eintritt. Molybdän, das nicht abgetrennt wird, liefert mit Salicylhydroxamsäure einen gelb gefärbten Komplex, dessen Absorptionsmaximum im nahen UV liegt. Dadurch tritt wohl eine dem Auge sichtbare Verfärbung der Meßlösung nach Braun auf, die photometrische Messung der Absorption des V-Komplexes bei 590 nm wird jedoch nicht gestört.

Nach Vorschaltung dieser Trennung ist die Vanadiumbestimmung als weitgehend spezifisch anzusprechen.

Tabelle 6. Einfluß von Fremdionen

Zusatz (2 mg)	Extinktion
—	0,540
Fe	0,542
Zn	0,543
Cu	0,538
Cd	0,534
Mo	0,545
U	0,541
PO_4	0,540
Ca	0,537
Mg	0,539
Co	0,542
Ni	0,541
Pb	0,542

b) Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Vanadium in biologischem Material

Es werden die gleichen Reagenzien wie zur Vanadiumbestimmung in reinen Vanadatlösungen (vgl. weiter oben) verwendet.

Flüssige Proben (Urin, Blut usw.) werden in einem Porzellantiegel nach Zusatz von 25 ml konz. Salpetersäure für je 100 ml Probengut am Dampfbad zur Trockene verdampft und der Rückstand 20 Minuten im elektrischen Ofen bei 600° verascht. Nach dem Abkühlen setzt man 2 bis 3 Tropfen konz. HNO_3 und 10 ml Wasser zu, verdampft am Wasserbad zur Trockene, nimmt mit Wasser auf, neutralisiert mit 1-n NaOH (Indikatorpapier), setzt 5 ml 1-n NaOH zu, kocht kurz auf; es kann sogleich filtriert werden.

Feste und breiige Proben (Kot, Organteile, ganze Tiere usw.) werden in einem Porzellantiegel vorgetrocknet und anschließend bei 600° verascht, bis keine Kohle mehr sichtbar ist. Nach dem Abkühlen setzt man 1 bis 2 ml konz. HNO_3 und 10 bis 20 ml Wasser zu, verdampft am Wasserbad zur Trockene und verfährt weiter, wie für flüssige Proben angegeben.

Dann filtriert man mit Hilfe der Apparatur (Abb. 7) in einen 100-ml-Meßkolben und wäscht gut nach. Bei wenig Probengut (z. B. 20 ml Urin) ist die Filtration schon nach Gebrauch von 8 bis 10 ml Waschwasser immer quantitativ und der geringe, am Filter bleibende Rückstand frei von Vanadium.

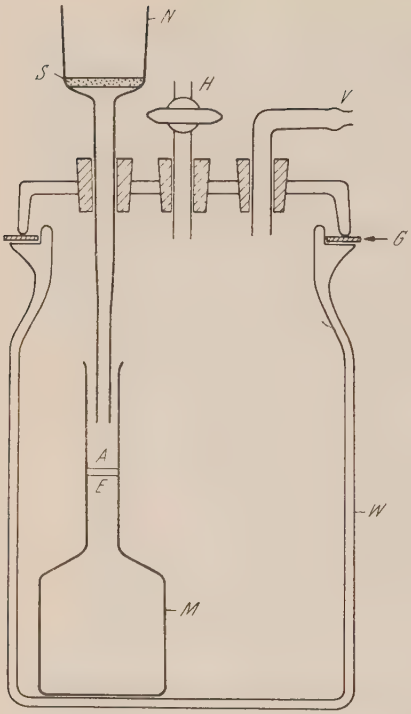


Abb. 7. Filtrationsapparatur

Nach Öffnen der Apparatur fügt man in den Meßkolben noch 5 ml 2%ige Salicylhydroxamsäure (in 1-n NaOH) und 5 ml Eisessig, füllt zur Marke auf und mißt nach Ablauf von 1 Stunde die Extinktion bei 590 nm gegen Wasser. Das Resultat wird in der bereits beschriebenen Weise mit Hilfe der Eichkurve ermittelt.

Erwartet man extrem niedrige Vanadiumgehalte und steht nur wenig Untersuchungsmaterial zur Verfügung, arbeitet man mit einem Endvolumen der Meßlösung von 10 ml. Dabei muß beachtet werden, daß die Reagensmengen (vgl. Tabelle 4) richtig gewählt werden.

c) Die Filtrationsapparatur (Abb. 7)

Sie besteht aus einem Weckglas *W*, dessen Deckel mit drei Bohrungen versehen ist und mit

Tabelle 7. Beleganalysen: Bestimmung von Vanadium in biologischem Material

Material	Menge	V zugesetzt µg	V gefunden µg	Fehler µg V
Menschlicher Urin	50 ml	50,0	50,1	+ 0,1
	100 ml	50,0	50,1	+ 0,1
	300 ml	50,0	49,8	— 0,2
Rattenlebern	27 g	5,0	5,3	+ 0,3
	12 g	5,0	5,5	+ 0,5
	17 g	5,0	5,0	0,0
Ganze Mäuse	1 St.	125,0	125,6	+ 0,6
	1 St.	125,0	125,4	+ 0,4
	2 St.	125,0	126,1	+ 1,1
Hundeharn	200 ml	0,0	0,0	0,0
	300 ml	0,0	0,0	0,0
	550 ml	0,0	0,0	0,0
Hundekot	35 g	75,0	75,2	+ 0,2
	28 g	75,0	74,8	— 0,2
	45 g	75,0	75,5	+ 0,5

einer Gummidichtung *G* auf dem unteren Teil aufsitzt, der den dem erwarteten V-Gehalt entsprechenden Meßkolben *M* enthält. *N* ist eine Nutsche (lichte Weite zirka 10 mm), mit einer Glassinterplatte *G 1 (S)*; der untere Teil der Nutsche ist zu einem engen Rohr ausgezogen, das bis etwa zur Marke des Meßkolbens *M* reichen soll. *H* ist ein Entlüftungshahn, *V* ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr; hier wird das Vakuum angesetzt. Vor jedem Gebrauch wird auf die Sinterplatte *S* ein passendes, rund geschnittenes Stück Filterpapier aufgelegt und vor Beginn der Filtration angefeuchtet.

d) Beleganalysen zur Bestimmung von Vanadium in biologischem Material

Alle Analysen wurden unter genauer Beachtung der Arbeitsvorschrift durchgeführt. Ein Teil der hierbei erhaltenen Resultate ist in Tabelle 7 wiedergegeben.

Zusammenfassung

Zur photometrischen Mikrobestimmung des Vanadiums in wäßrigen Lösungen und in biologischem Material wird Salicylhydroxamsäure, deren Darstellung und Reinigung beschrieben wird, als Farbreagens verwendet. Die Färbung erfüllt wohl das Lambertsche, nicht aber das Lambert-Beersche Gesetz, jedoch liefert die logarithmische Auftragung der Extinktion gegen eine lineare Auftragung der Konzentration als Eichkurve eine durch den Nullpunkt laufende Gerade. Fremdionen werden abgetrennt, Phosphate stören nicht, womit die Methode als weitgehend spezifisch zu bezeichnen ist. Erfassungsbereich: 1 μg bis 2 mg V. Arbeitsvorschriften werden mitgeteilt, Beleganalysen werden beigebracht.

Summary

Salicylic hydroxamic acid, whose preparation and purification are described, is used for the photometric microdetermination of vanadium in aqueous solutions and in biological material. The depth of coloring complies with the Lambert law but not the Lambert-Beer law, but the logarithmic plotting of the extinction against a linear plotting of the concentration as reference curve yields a straight line that passes through the null point. Foreign ions are removed, phosphates do not interfere, so that the method can be said to be quite specific. Detection range: 1 μg to 2 mg V. Working directions are given. Check analyses are included.

Résumé

Utilisation de l'acide salicylhydroxamique comme réactif coloré pour le microdosage photométrique du vanadium dans les solutions aqueuses et dans les milieux biologiques; description de la préparation et de la purification de ce réactif. La coloration suit bien la loi de Lambert et non pas celle de Lambert-Beer; toutefois, lorsqu'on utilise une courbe d'étalonnage dont les ordonnées sont le logarithme de l'extinction et les abscisses une fonction

linéaire de la concentration, on obtient une droite qui passe par le point zéro. Les ions étrangers doivent être séparés, les phosphates, cependant, ne gênent pas, ce qui permet de considérer la méthode comme largement spécifique. Domaine d'identification: 1 μg à 2 mg V. Description du mode opératoire et communication de résultats d'analyses justificatives.

Literatur

[1] *A. S. Bhaduri*, Z. analyt. Chem. **151**, 109 (1956).
[2] *A. S. Bhaduri* und *P. Ray*, Z. analyt. Chem. **154**, 103 (1957).
[3] *A. Franke*, J. Pharmacol. Exp. Therapeut. **58**, 454 (1936).
[4] *A. Jeanrenaud*, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1273 (1889).
[5] *F. Laran*, C. r. soc. biol., Paris **50**, 221 (1898).
[6] *R. Lyonnet*, C. r. soc. biol., Paris **51**, 709 (1899).
[7] *W. Pilz*, Unveröffentlichte Arbeiten.
[8] *E. Gagliardi* und *W. Pilz*, Z. analyt. Chem. **136**, 103, 344 (1952); Mh. Chem. **83**, 54 (1952). *W. Pilz*, Mh. Chem. **83**, 471, 1291 (1952); **84**, 471 (1953).
[9] *A. Proescher* und *W. Seil*, Amer. J. Syph. **1917**, I, Nr. 2.
[10] *N. A. Talvitie*, Analyt. Chemistry **25**, 604 (1953).

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck

Die Glaspulvermethode von Kofler in der quantitativen Analyse von Zweistoffgemischen

Von

M. Brandstätter-Kuhnert und **A. Martinek**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Mai 1958)

Zur annähernden Ermittlung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten, die für die Immersionsmethode verwendet werden, stellten *Linck* und *Koehler*[1] eine Skala von 16 Glaspulvern zusammen, deren Brechungsexponenten sich durchschnittlich um 0,02 unterscheiden. *Kofler*[2] modifizierte die Methode derart, daß nicht nur die zwei Gläser bestimmt werden können, zwischen denen der Brechungsindex der Flüssigkeit liegt, sondern daß durch Einbeziehung der Temperatur als zweite Variable genauere Angaben über das Brechvermögen gemacht werden können. Da die Lichtbrechung von Flüssigkeiten bei steigender Temperatur abnimmt, die Brechung der Gläser sich aber so wenig verändert, daß dies vernachlässigt werden kann, stellt die Temperatur der Lichtbrechungsgleichheit zwischen einem Glaspulver von bekanntem Brechungsindex und einer bestimmten Flüssigkeit — es handelt sich bei *Kofler* um Schmelzen organischer Stoffe — eine Konstante dar. *Kofler* baute die Glaspulverskala weiter aus; sie umfaßt heute 24 Pulver, deren Brechungsexponenten sich durchschnittlich um 0,01 unterscheiden[3].

Zur Feststellung der Lichtbrechungsgleichheit bedient man sich, wie bei der Immersionsmethode, der Beckeschen Linie, das ist der helle Farbsaum um die Glassplitter, der beim Heben des Mikroskoptubus zum höher brechenden Medium wandert. Die Temperatur, bei der die Beckesche Linie ihre Wanderungsrichtung ändert bzw. die Glassplitter unsichtbar werden, wird als Temperatur der Lichtbrechungsgleichheit festgehalten. Da im Weißlicht in der Regel durch Dispersionsunterschiede zwischen Glas und Schmelze Störungen auftreten, ist es notwendig, monochromatisches Licht zu verwenden. *Kofler* führte Rotfilter ein,

die zwar den Vorteil geringer Anschaffungskosten haben, denen aber der Nachteil mangelnder Standardisierbarkeit anhaftet. Bei vergleichenden Untersuchungen mit Natriumlicht zeigte sich außerdem eine eindeutige Überlegenheit dieser Lichtart gegenüber dem Rotlicht bezüglich der Breite des Temperaturintervalls, in dem sich die Umkehr der Wanderungsrichtung der Beckeschen Linie vollzieht[4], so daß wir allgemein die Verwendung des Natriumlichtes empfehlen. Neben der Lichtart spielt auch der Temperaturkoeffizient (T. K.) der Schmelze, die Beschaffenheit der Glassplitter und das subjektive Vermögen zur Wahrnehmung des Umschlages der Beckeschen Linie eine Rolle für die Genauigkeit der Bestimmung.

Gestützt auf Untersuchungen von *Lindpaintner*[5], *Reimers*[6] und *Dultz*[7] empfahl *Kofler*[3] diese ursprünglich für die Identifizierung organischer Stoffe ausgearbeitete Methode auch zur quantitativen Analyse von Zweistoffgemischen. Er ging von der Annahme aus, daß die Temperatur der Lichtbrechungsgleichheit eines Glases bestimmter Refraktion mit der Mischschmelze eines Zweistoffgemisches für die einzelnen Gewichtskonzentrationen der einfachen Mischregel entspricht. Das würde heißen, daß diese Temperaturpunkte von der Konzentration der Partner linear abhängig sind. In ein *t-c*-Diagramm eingetragen müßten bei konstanter Lichtbrechung sämtliche Temperaturpunkte der verschiedenen Mischkonzentrationen auf der verbindenden Geraden zwischen den beiden Temperaturpunkten der Reinsubstanzen liegen. Ist die Verwendung mehrerer Gläser notwendig (bei größerem Refraktionsunterschied der beiden Partner), so müßten die Temperaturlinien parallel verlaufen. Abweichungen von der Mischregel, die sich im Auftreten von Kurven im *t-c*-Diagramm äußern, fanden *Kofler* und *Baumeister*[8] bei Substanzpaaren, die Molekülverbindungen bilden.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen, deren Voraussetzung die Gültigkeit der Mischregel im *t-c*-Diagramm war, prüften wir eine größere Anzahl von Stoffpaaren. Wir fanden, daß des öfteren mehr oder weniger stark gekrümmte Kurven auch dann auftreten, wenn keine Molekülverbindungsbildung angenommen werden kann. Unter den binären Arzneimittelgemischen, die *Sekera* und *Pokorný*[9] veröffentlichten, befinden sich ebenfalls Beispiele für Abweichungen von der Mischregel. Als eine der maßgebenden Ursachen dafür konnten wir die Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der beiden Komponenten erkennen.

Bei vielen Stoffen, deren Schmelzen sich nicht zersetzen, kann die Temperatur der Lichtbrechungsgleichheit (T. Lbg.) für zwei oder mehrere Gläser bestimmt werden. Daraus lassen sich die Temperaturkoeffizienten der Brechungsexponenten $\left(\text{T. K.} = \frac{\Delta n}{\Delta t}\right)$ berechnen, die sich nach Angaben von *Kofler*[3] für Schmelzen organischer Stoffe zwischen $20 \cdot 10^{-5}$

und $90 \cdot 10^{-5}$ bewegen. Das heißt also, daß die Lichtbrechungsänderung der Schmelze einer Substanz pro 1° Temperaturänderung ein Mehrfaches von der einer anderen Substanz betragen kann. Notwendigerweise muß sich das auf die Mischschmelzen auswirken. Wie an anderer Stelle mittels geometrischer Darstellung bewiesen werden konnte[10], ist eine Gerade im *t-c*-Diagramm nur dann möglich, wenn nachstehende Bedingungen erfüllt sind:

1. Die Lichtbrechung der Gemische ist bei konstanter Temperatur linear von der Konzentration abhängig (Gerade im *n-c*-Diagramm).

2. Die T. K. der Brechungsexponenten sind für beide Reinsubstanzen gleich.

3. Die T. K. können innerhalb der hier möglichen Meßgenauigkeit für die entsprechenden Temperaturbereiche als konstant betrachtet werden.

Wenn eine dieser Bedingungen nicht erfüllt ist, müssen Abweichungen von der Geraden erwartet werden. Bei Unterschieden der T. K. treten Kurven auf, deren Krümmung von der Differenz dieser Werte abhängig ist.

Die zwei Möglichkeiten, daß der T. K. der Schmelze von *A* größer ist als der von *B* und umgekehrt, kommen im Diagramm dadurch zum Ausdruck, daß die Kurven in Bezug auf die Konzentrationsachse konvex oder konkav durchgebogen sind. Wir haben für die verschiedenen Typen Beispiele ausgesucht, bei denen man im ganzen Konzentrationsbereich ein Glas verwenden kann. Dadurch wird eine bessere Übersicht erreicht als bei Diagrammen, für die mehrere Gläser notwendig sind, da in diesen Fällen immer nur Teilstücke der Kurven realisierbar sind. Neben der gefundenen ist jeweils auch die berechnete Kurve und außerdem die verbindende Gerade in das Diagramm eingezeichnet. Darunter sind die durch thermische Analyse ermittelten Schmelzkurven zu finden, die keinen Anspruch auf Exaktheit erheben, da hier lediglich der Typ des Schmelzdiagramms von Interesse ist. Die Berechnung[10] erfolgte nach der Formel:

$$t = \frac{a \cdot t_A\,(100 - G) + b \cdot t_B \cdot G}{a\,(100 - G) + b \cdot G}$$

G = konz. von B in Gew.%
$100 - G$ = konz. von A in Gew.%
a = T. K. der Schmelze A
b = T. K. der Schmelze B
t_A = T. Lbg. des Glases n mit der Schmelze A
t_B = T. Lbg. des Glases n mit der Schmelze B
t = T. Lbg. des Glases n mit der Mischschmelze von der Konzentration G.

und hat die drei früher angegebenen Bedingungen zur Voraussetzung.

1. A = s-Trinitrobenzol $\quad a = -42 \cdot 10^{-5}$
   B = p-Nitrophenol $\quad b = -52 \cdot 10^{-5}$
   Glas $n_D = 1{,}5700$.

Nach den Ergebnissen der thermischen Analyse muß für dieses System ein Eutektikum angenommen werden. Die Punkte der Lbg. liegen auf einer schwach gekrümmten Kurve. Die berechneten Werte stimmen mit

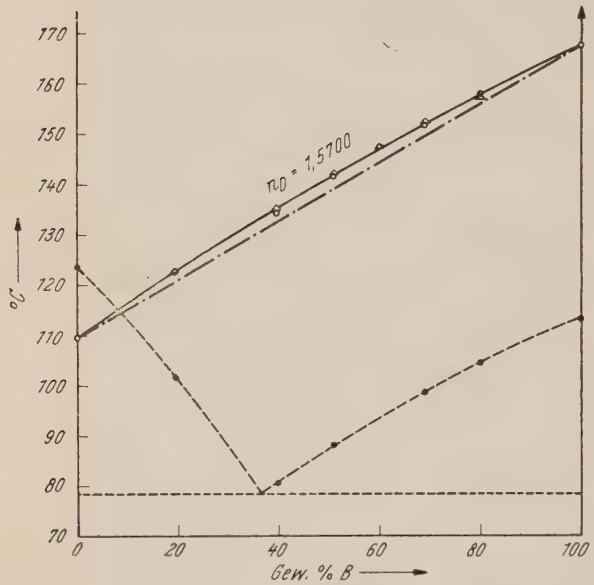


Abb. 1. t-c-Diagramm s-Trinitrobenzol : p-Nitrophenol
—○— gefundene Werte
△ berechnete Werte
—·— verbindende Gerade
- - - - - Schmelzkurve

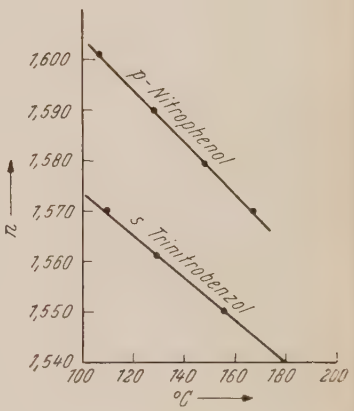


Abb. 1 a

den gefundenen praktisch überein (Abb. 1). Da der T. K. von B größer ist als der von A, verläuft die Kurve konkav gegen die Konzentrationsachse. Auf Abb. 1a sind im n-t-Diagramm die T. Lbg. der Schmelzen beider Reinsubstanzen mit verschiedenen Gläsern eingetragen, aus denen die T. K. berechnet wurden.

2. A = Azobenzol $\quad a = -56 \cdot 10^{-5}$
   B = β-Naphthochinolin $\quad b = -46 \cdot 10^{-5}$
   Glas $n_D = 1{,}6598$.

Auch diese beiden Stoffe bilden ein Eutektikum. Die T. Lbg. folgen einer konvexen Kurve (Abb. 2). Die berechneten Werte liegen zwischen

der gefundenen Kurve und der verbindenden Geraden, was darauf schließen läßt, daß die für die Berechnung angenommenen Bedingungen nicht in allen Punkten erfüllt sind. Nach Angaben von *Puschin* und *Matavulj*[11] ist es auch möglich, daß im *n-c*-Diagramm bei Stoffen, die Eutektika bilden, Kurven auftreten, so daß die Annahme 1. nicht immer zu Recht besteht. Immerhin läßt sich die Abweichung von der Mischregel

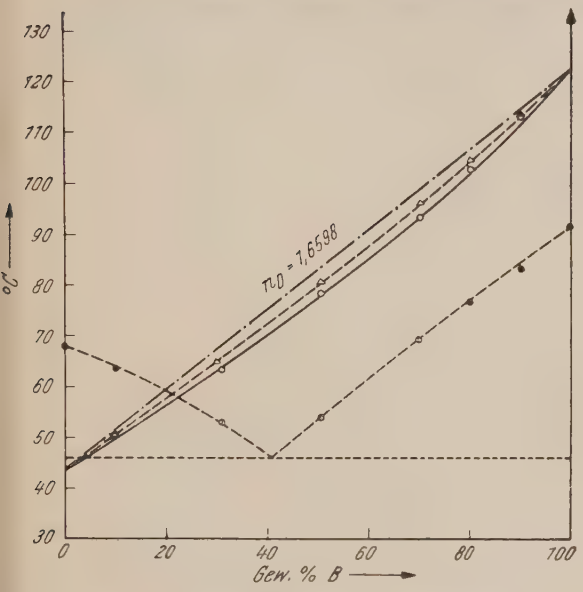


Abb. 2. *t-c*-Diagramm Azobenzol : β-Naphthochinolin
—○— gefundene Werte
- - △ - - berechnete Werte
—·— verbindende Gerade
- - - - - Schmelzkurve

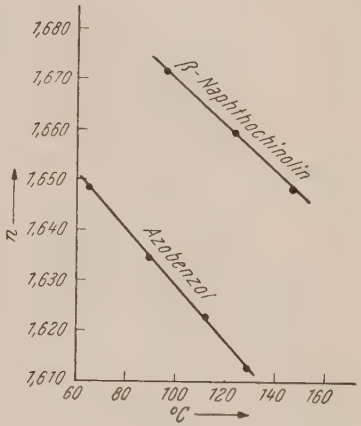


Abb. 2 *a*

auch hier teilweise auf die verschiedenen T. K. zurückführen, wie die Berechnung beweist.

3. A = Pyramidon $\quad a = -41 \cdot 10^{-5}$
   B = Luminal $\quad b = -36 \cdot 10^{-5}$
   Glas $n_D = 1{,}5299$.

Zwischen den beiden Stoffen tritt eine Molekülverbindung auf (Abb. 3). Die T. Lbg. liegen auf einer ziemlich stark ausgeprägten konkaven Kurve. Da bei Molekülverbindungsbildung im *n-c*-Diagramm immer Kurven auftreten, vielfach sind es Maxima[12], müssen sich diese auch auf das *t-c*-Diagramm auswirken. Eine Berechnung der Kurven mit der angegebenen Formel ist nicht möglich, da Punkt 1 und 2 unserer Voraussetzungen sicher nicht erfüllt sind. Bei dem hier vorliegenden Diagramm

z. B. liegen die berechneten Temperaturpunkte im Gegensatz zu den gefundenen auf einer konvexen Kurve.

4. A = Methylbutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon $a = -53 \cdot 10^{-5}$
   B = Methyläthylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon $b = -51 \cdot 10^{-5}$
   Glas $n_D = 1{,}6010$.

Dieses System wurde einer früheren Veröffentlichung des einen von uns entnommen[13]. Die beiden Stoffe sind isomorph und bilden eine

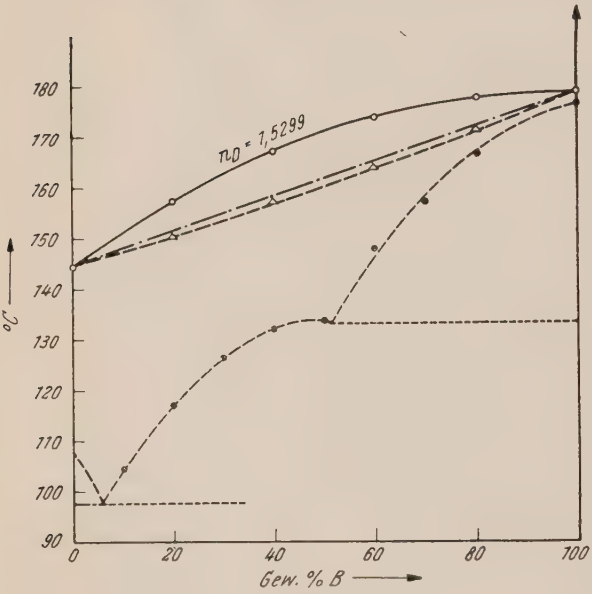


Abb. 3. *t-c*-Diagramm Pyramidon : Luminal
—○— gefundene Werte
--△-- berechnete Werte
— - — verbindende Gerade
- - - - - Schmelzkurve

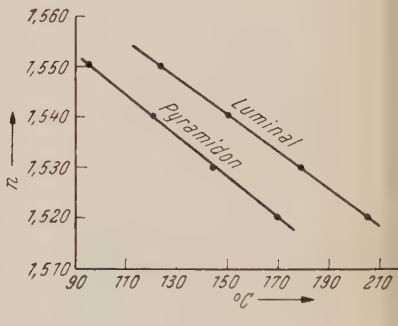


Abb. 3 *a*

lückenlose Mischkristallreihe mit Maximum und Minimum. Die T. Lbg. liegen, ebenfalls nach früheren Angaben[14], auf der verbindenden Geraden zwischen den beiden Komponenten. Da die T. K. sich wenig unterscheiden, fallen auch die berechneten Werte praktisch auf die Gerade. Offensichtlich sind hier alle Bedingungen für die Gültigkeit der einfachen Mischregel erfüllt. Die nahe chemische Verwandtschaft der Stoffe bedingt eine Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften, die sich auch auf die hier bestimmenden Faktoren bezieht. Es ist daher allgemein bei isomorphen Stoffpaaren am ehesten zu erwarten, daß der Idealfall, die Mischgerade im *t-c*-Diagramm, zutrifft.

Wie wir schon früher anführten, haben die drei Autoren, die als erste die Glaspulvermethode für quantitative Analysen benützten, eine lineare Abhängigkeit der T. Lbg. von der Konzentration gefunden. Dies ist nicht erstaunlich, wenn wir ihre Substanzpaare betrachten. So hatte *Lindpaintner*[5] Gemische von Arbutin und Methylarbutin, *Reimers*[6] von p-Hydroxybenzoesäureäthylester und p-Hydroxybenzoesäurepropylester und *Dultz*[7] von p-Hydroxybenzoesäuremethylester und p-Hydroxybenzoesäurepropylester bestimmt. Die Verwandtschaft der Partner aller drei Stoffpaare ist so groß, daß diese zur Mischkristallbildung befähigt sind.

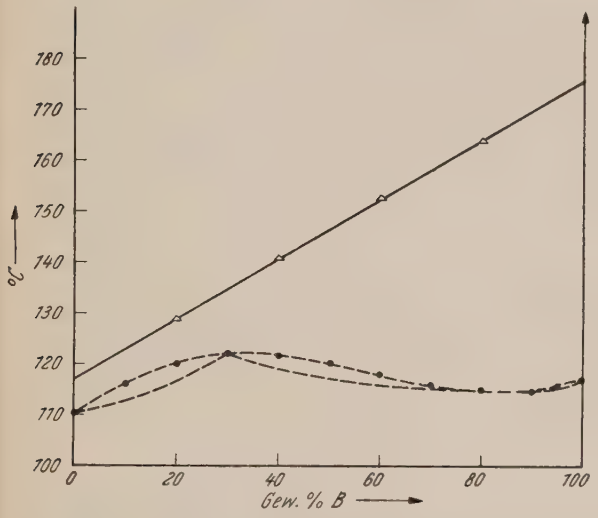


Abb. 4. *t-c*-Diagramm Methylbutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon : Methyläthylketon-2,4-Dinitropenylhydrazon (n_D = 1,6229)
——— gefundene Werte und verbindende Gerade
△ berechnete Werte
- - - - - Schmelzkurve

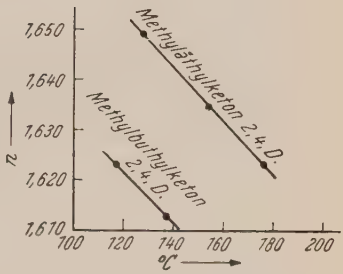


Abb. 4*a*

Abweichungen von der Mischgeraden sind erst dann zu erwarten, wenn chemisch verschiedenartige Stoffe, wie es z. B. bei Arzneimittelgemischen häufig vorkommt, bestimmt werden sollen. Dabei sind Kurven an Stelle von Geraden durchaus wahrscheinlich, wie auch die Arbeit von *Sekera* und *Pokorný*[9] beweist. Der Grund dafür, daß früher hauptsächlich Diagramme mit Mischgeraden bekannt gemacht wurden, liegt zum Teil darin, daß mit Absicht verwandte Stoffe herangezogen wurden, deren Trennung auf chemischem Wege Schwierigkeiten macht, wie z. B. Konservierungsmittel, Aldehyde und Ketone (als 2,4-Dinitrophenylhydrazone), Hexachlorcyklohexane u. dgl., bei denen die T. Lbg. entweder tatsächlich auf einer Geraden liegen oder auf so schwach gekrümmten Kurven, daß trotz willkürlicher Annahme einer Geraden die erzielte

Genauigkeit noch ausreichend war. Da meist Rotlicht verwendet wurde, wobei in der Regel größere Umschlagsintervalle auftreten, dürften schwache Krümmungen in den als Fehlerbreite angenommenen Schwankungen untergegangen sein. Anderseits darf man wohl annehmen, daß Diagramme mit ausgeprägten Kurven vermieden wurden, da sie mit der damals herrschenden Meinung nicht zu vereinbaren waren, sofern sie nicht auf Molekülverbindungsbildung zurückgeführt werden konnten.

Der Umstand, daß in den *t-c*-Diagrammen viel häufiger Kurven auftreten, als bisher angenommen wurde, ändert nichts an der Verwendbarkeit der Methode, sofern man genügend Punkte bestimmt, um den Verlauf der Kurve festlegen zu können. Verkürzte Verfahren, wie sie z. B. für die Thermoanalyse ohne Wägung empfohlen werden[3], wobei markante Punkte, wie Maxima von Molekülverbindungen oder Eutektika, bestimmt werden sollen, können nur zufällig zu richtigen Resultaten führen, da sie ja die Mischgerade als Voraussetzung haben. Auch die Berechnung von Diagrammen[15] ist von beschränktem Wert, selbst dann, wenn die Temperaturkoeffizienten berücksichtigt werden, wie es bei der hier angegebenen Formel der Fall ist, da möglicherweise eine der anderen Bedingungen nicht erfüllt ist.

Die besondere Bedeutung dieser Methode ist darin zu sehen, daß sich im Gegensatz zu chemischen Methoden durch zunehmende Verwandtschaft der Partner die Bedingungen eher verbessern, sofern der Refraktionsunterschied groß genug ist.

Zusammenfassung

Die Annahme, daß die Temperatur der Lichtbrechungsgleichheit einer Mischschmelze zweier Stoffe mit einem Glas von bestimmter Refraktion eine lineare Funktion der Konzentration sei, ist nicht allgemein gültig. Nur unter der Voraussetzung, daß die Temperaturkoeffizienten der Lichtbrechung für die beiden Komponenten gleich sind und die Lichtbrechung bei konstanter Temperatur eine lineare Funktion der Konzentration ist, kann man eine Gerade im *t-c*-Diagramm erwarten. Dies trifft hauptsächlich für Stoffe zu, die infolge chemischer Verwandtschaft auch ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen. Andernfalls muß mit dem Auftreten von Kurven gerechnet werden, deren Krümmung einerseits von der Größe der Differenz der beiden Temperaturkoeffizienten und anderseits von den Abweichungen im *n-c*-Diagramm abhängig ist. Extrem stark gekrümmte Kurven sind nur im letzteren Falle zu erwarten.

Summary

The assumption that the temperature of the optical refraction uniformity of a mixed melt of two materials with a glass of a given refraction is a linear function of the concentration is not valid for all cases. Only on the presumption

that the temperature coefficients of the refraction are equal for both components and that the refraction at constant temperature is a linear function of the concentration, can a straight line be expected in the *t-c* diagram. This applies mainly to materials which, because of chemical relationship, also have similar physical characteristics. Otherwise consideration must be given to curves whose curvature is dependent on one hand on the magnitude of the difference of the two temperature coefficients and on the other on the deviations in the *n-c* diagram. Only in the latter case are curves with extreme curvature to be expected.

Résumé

La variation linéaire, en fonction de la concentration, de la température à laquelle l'indice de réfraction d'un mélange fondu de deux constituants est égal à celui d'un verre de réfraction donnée, est une hypothèse qui n'est pas valable de façon générale. On ne doit trouver une droite dans le diagramme *t-c* que lorsque les coefficients de température des indices de réfraction des deux composants sont égaux et que l'indice de réfraction à température constante est une fonction linéaire de la concentration. Ces conditions sont principalement réalisées pour des substances qui, du fait de leur parenté chimique, possèdent également des propriétés physiques semblables. Dans tous les autres cas on doit s'attendre à trouver des courbes dont la courbure dépend d'une part de la grandeur de la différence entre les deux coefficients de température, et d'autre part des écarts dans le diagramme *n-c*. Les courbes à très grande courbure ne se rencontrent que dans le dernier cas.

Literatur

[1] *G. Linck* und *E. Koehler*, Chemie der Erde **4**, 488 (1930).
[2] *L. Kofler*, Mikrochem. **22**, 241 (1937).
[3] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden. Innsbruck: Wagner. 1954.
[4] *M. Brandstätter* und *A. Martinek*, Scientia Pharmaceutica **24**, 233 (1956).
[5] *E. Lindpaintner*, Arch. Pharm. **277**, 398 (1939).
[6] *F. Reimers*, Dansk. Tidsskr. Farmac. **14**, 219 (1940).
[7] *G. Dultz*, Süddtsch. Apothek.-Ztg. **81**, 277 (1941).
[8] *L. Kofler* und *M. Baumeister*, Z. analyt. Chemie **124**, 385 (1942).
[9] *A. Sekera* und *J. Pokorný*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 103.
[10] *A. Martinek*, Dissertation. Innsbruck 1957.
[11] *N. A. Puschin* und *P. G. Matavulj*, Z. physik. Chem., Abt. A **162**, 415 (1932).
[12] *N. A. Puschin* und *P. G. Matavulj*, Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 290 (1932).
[13] *M. Brandstätter*, Mikrochem. **32**, 33 (1944).
[14] *M. Brandstätter*, Mikrochem. **32**, 162 (1944).
[15] *H. J. Lennartz*, Pharmaz. Zentralhalle **87**, 225 (1948).

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil

Micro Detection of Hydrogen in Organic Compounds

By

Fritz Feigl and **Erwin Jungreis**

(Translated by *Ralph E. Oesper*, University of Cincinnati)

(Received May 5, 1958)

Since preponderant majority of all organic compounds contain hydrogen, the detection of this element has little practical importance in the field of qualitative organic analysis. Nevertheless, proof of the presence of hydrogen-free or hydrogen-poor compounds may sometimes be of value. It may also be pointed out that a sensitive test for hydrogen in organic compounds may be of interest in attempts to develop a micro method for the quantitative determination of hydrogen.

Two methods have been described previously for detecting hydrogen in organic compounds. One of these is based on the finding by *Schewket*[1] that hydrogen sulfide is produced on heating with pulverized sodium sulfite. The other procedure[2] employs the formation of hydrogen sulfide when the sample is sintered with dry potassium thiocyanate. The former is not reliable because it fails with hydrocarbons (naphthalene, anthracene, paraffin, etc.) and with certain compounds containing hydrogen and oxygen (for example alcohols, phthalic anhydride, urea). Although the second method has general validity, the attainable limits of detection are not satisfactory (500 μg sugar, 50 μg urea).

It has been found in this laboratory that a far more sensitive test for hydrogen in organic compounds can be based on the production of hydrogen sulfide when they are heated with sulfur. The organic compounds containing hydrogen undergo pyrolysis in molten sulfur which is combined with the dehydrogenation to yield hydrogen sulfide. Our observation show that heating the mixture of sample and sulfur to 220–250° suffices. It is likely that the withdrawal of hydrogen from

the starting material or from its organic pyrolytic products is not the only path to the formation of hydrogen sulfide. Attention should certainly also be directed to the fact that the water formed during the pyrolysis of organic compounds containing both hydrogen and oxygen reacts as quasi superheated steam with sulfur to yield hydrogen sulfide. This activity of such pyrolytically produced water vapor is demonstrated by the finding that copious amounts of hydrogen sulfide appear, when a mixture of sulfur and manganous sulfate monohydrate (which becomes anhydrous at 150–200°)[3] is heated to around 200°.

The formation of hydrogen sulfide when organic compounds containing hydrogen undergo pyrolysis in molten sulfur occurs with minimal amounts of the sample. Non-metallic and metallic elements in the molecule of the organic compound do not interfere with the reaction. Accordingly, hydrogen can be rapidly and reliably detected in organic compounds by this procedure, which can be accomplished within the bound of spot test analysis.

Procedure: The test is conducted in a micro test tube. A small portion of the solid or the evaporation residue of its solution is mixed with several cg of pure sulfur and the mouth of the test tube is covered with a disk of lead acetate paper. The test tube is then heated to 220–250° in a glycerol bath. If organic material containing hydrogen is present, a brown to black stain appears on the reagent paper within two minutes. The intensity of the color depends on the quantity of hydrogen present.

Hydrogen was revealed in the following amounts of:

0.1 μg naphthalene	0.2 μg urea
0.5 μg anthracene	0.5 μg dinitrochlorobenzene
0.1 μg phenol	0.2 μg dimethylglyoxime
0.2 μg naphthol sulfonic acid (1,4)	0.1 μg succinic acid
0.05 μg phenanthraquinone	0.5 μg phthalic acid
0.1 μg aniline	0.2 μg phenylarsonic acid
0.2 μg tetrabase	0.2 μg mannite

No hydrogen sulfide was yielded by the hydrogen free compounds hexachlorobenzene (lindane) or tetrachloro (bromo) *p*-benzoquinone (chloranil, bromanil) in 0.5-g amounts.

Summary

Organic compounds containing hydrogen, no matter what their kind, yield hydrogen sulfide when heated to 220–250° in molten sulfur. A micro method for detecting hydrogen in organic materials is based on this finding. The procedure can be accomplished within the bounds of spot test analysis.

Zusammenfassung

Organische wasserstoffhaltige Verbindungen jeder Art spalten beim Erhitzen auf 220 bis 250° in Gegenwart geschmolzenen Schwefels Schwefelwasserstoff ab. Darauf läßt sich in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse ein Mikronachweis von Wasserstoff in organischen Verbindungen begründen.

Résumé

Les composés organiques contenant de l'hydrogène donnent naissance à de l'hydrogène sulfuré, quelle que soit leur espèce, lorsqu'on les chauffe à la température de 220—250° dans le soufre fondu. Une microméthode permettant de déceler l'hydrogène dans les substances organiques est fondée sur cette observation. La technique peut être mise en œuvre dans les limites de l'analyse par essais à la touche.

Literature

[1] *O. Schwewket,* Biochem. Z. **224**, 329 (1930).
[2] *F. Feigl,* Spot Tests in Organic Analysis, 5th ed. New York: Elsevier. 1956. p. 78.
[3] *Cl. Duval,* Inorganic Thermogravimetric Analysis. New York: Elsevier. 1956. p. 190.

Zum Nachweis von Zinn und Antimon in der Halbmikroanalyse

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Menzel und **G. Siewert**

(Eingegangen am 24. Juni 1958)

Die Reaktion von *Fresenius*[1] zum Nachweis des Antimons und Zinns mit metallischem Zink auf einem Platinblech ist eine ausgesprochene „Halbmikroreaktion". *Fresenius* selbst fand bei 1 bis 2 Minuten langem Einwirken 0,2 mg Sb in 2 ml als einen bräunlichen Fleck, der nach 10 Minuten deutlich dunkelbraun wurde. Auch bei Gegenwart der zehnfachen Menge Zinn war die Antimonreaktion deutlich.

Die Betrachtung der elektrochemischen Spannungsreihe ergibt, daß auch weniger edle Metalle als das Platin als Abscheidungselektrode bei der „inneren Elektrolyse" des *Fresenius*schen Antimon- und Zinnnachweises anwendbar sein sollten, sofern sie wenigstens edler als das Antimon sind. Es ist naheliegend, das Kupfer als ein solches Elektrodenmaterial zu prüfen. Als Material für die Lösungselektrode steht heute Aluminium in Drahtform zur Verfügung und ist so bequem zu handhaben.

Der Versuch bestätigte die elektrochemische Betrachtung. Bringt man eine salzsaure Lösung, die 0,1 bis 0,5 mg Sn^{2+} enthält, auf ein blank-

geschmirgeltes Kupferblech (3 × 3 cm) und drückt einen ebenfalls blankgeschmirgelten Aluminiumdraht (1 bis 2 mm Durchmesser) einige Zeit innerhalb der Lösung auf die Kupferoberfläche, so bildet sich ein silberweißer bis grauer Beschlag von metallischem Zinn.

Bei Gegenwart von Antimon allein oder mit Zinn zusammen entsteht ein samtschwarzer oder brauner Fleck von Antimon, der eventuell vorhandenes Zinn verdeckt. Ohne die Verbindung zwischen der Aluminiumelektrode und dem Kupferblech zu lösen, saugt man die Flüssigkeit mit einem Stück Filtrierpapier ab und wäscht das Ende des Aluminiumdrahtes und den Metallfleck auf dem Kupferblech dreimal mit je 1 Tropfen Wasser unter jedesmaligem Absaugen mit Filtrierpapier. Dann erst entfernt man den Aluminiumdraht. Zur Identifizierung des Zinns gibt man auf den dunklen Metallfleck 1 Tropfen 12-n Salzsäure und läßt mindestens 2 Minuten lang stehen. Dann hebert man den Tropfen mit einer Kapillarpipette ab und bringt ihn in eine kleine Vertiefung einer Tüpfelplatte oder auf einen Objektträger und fügt einen kleinen Tropfen Quecksilber(II)-chloridlösung hinzu. Innerhalb weniger Sekunden entsteht ein kristalliner Niederschlag von Hg_2Cl_2, der unter dem Mikroskop kleine Nädelchen oder vierzackige Sternchen erkennen läßt. Ist die Menge des Zinns etwas größer, dann tritt die Fällung von Hg_2Cl_2 sofort ein und läßt keine deutlichen Kristalle erkennen.

Literatur

[1] *R. Fresenius*, Z. analyt. Chem. **1**, 444 (1862).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Arbeitsgruppe für Spektroskopie und Kolorimetrie im Verein Österreichischer Chemiker

Das 10. jährliche Symposium für Spektroskopie der Amerikanischen Gesellschaft der Spektroskopiker wird im Conrad Hilton-Hotel in Chicago, Ill., vom 1. bis 3. Juni 1959 abgehalten werden. Besonderer Wert wird auf internationale Beteiligung gelegt. Es können Originalarbeiten aus dem Gebiet der Emissions-, Röntgenstrahlen-, Infrarot-, Nahes-Infrarot-, Raman- und Flammenspektroskopie vorgelegt werden.

Anfragen sind zu richten an *Th. H. Zink*, International Activities Chairman, c/o Armour Research Foundation of Illinois Institute of Technology, 10 West 35th Street, Chicago 16.

Eingesandte und angenommene Veröffentlichungen können auch vertretungsweise durch eine vom Autor oder der Vereinigung genannte Persönlichkeit vorgetragen werden. Der Titel der Veröffentlichung soll vor dem 1. November 1958, spätestens aber am 1. Januar 1959 vorliegen.

Für weitere Auskünfte steht der Geschäftsführer der Arbeitsgruppe für Spektroskopie und Kolorimetrie im Verein Österreichischer Chemiker, Herr Prof. Dipl.-Ing. *H. Svejda*, Wien IX, Währinger Straße 59, zur Verfügung.

Société de chimie industrielle

Groupe de chimie analytique

Compte-rendu résumé de la séance du 5 juin 1958

Le Groupe de la Chimie Analytique de la Société de Chimie Industrielle a tenu son assemblée Générale le 5 juin, sous la Présidence de M. *L. Roger*. Il a été annoncé que M. *G. Barrier*, de la Sté Saint-Gobain, avait obtenu le Prix de 50000 fr. décerné par la Société de Chimie Industrielle, pour son travail sur le dosage de petites quantités d'H dans le S et application au dosage de l'eau dans SO_4H_2.

Puis, sous la Présidence de M. *Cl. Duval*, le Dr. *P. Hersch*, de Arthur D. Little Research Institute d'Inveresk, fait une magistrale conférence sur le dosage continu de traces d'O et d'H par analyse galvanique, dont le principe est le suivant: Une lame d'Ag et une lame de Pb réunies par un circuit comprenant un micro-ampèremètre; un courant galvanique passe, produit par la corrosion du Pb, il y a sur la plaque d'Ag dégagement d'O qui, dissout dans le liquide, se porte sur la lame de Pb. Ensuite, si nous émergeons légèrement du liquide la plaque d'Ag, on constate que le courant augmente dans de fortes proportions. Si au lieu d'opérer à l'air libre, on opère dans une enceinte fermée remplie d'azote et si on fait arriver des quantités connues d'O, le courant produit sera proportionnel à ces quantités.

Un cocktail offert par la Société des Amis de la Maison de la Chimie, à l'occasion de l'Assemblée Générale du Groupe, termina agréablement la soirée.

Buchbesprechungen

Bruno Lange: **Kolorimetrische Analyse.** 5., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Unter Mitarbeit von *Hermann Hirschmüller* und *Karl Menzel.* Mit 148 Abb., XXIV, 482 S., 18 Tab. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie, 1956. Ganzl. DM 29.—.

Jeder auf dem Gebiet der kolorimetrischen und photometrischen Analyse arbeitende Chemiker begrüßt eine Neuauflage des bekannten Werkes von *B. Lange.* Bei einem guten Buch, das soviele Auflagen erlebt hat, darf man aber sicherlich Wünsche äußern, damit es zu einem noch besseren, ja ausgezeichneten Buch werde, zumal wenn der Verfasser eine so vielseitige Tätigkeit in der industriellen Herstellung immer neuer Forschungsgeräte entwickelt wie Dr. *B. Lange.* In diesem Sinn seien die folgenden Bemerkungen gewertet.

Zunächst wird es immer wieder von manchen Rezensenten dieses Buches als ein gewisser Mangel empfunden, daß ein Teil der behandelten Arbeitsvorschriften nur der Literatur entnommen, jedoch nicht kritisch nachgeprüft worden ist. Dazu muß wohl gesagt werden, daß angesichts des erschreckend wachsenden Umfanges der Literatur wohl kaum mehr ein Autor in der Lage sein dürfte, selbst alle besprochenen Methoden nachzuprüfen, wenn er einigermaßen Wert auf auch nur angenäherte Vollständigkeit legt. Dies ist sicherlich ein Nachteil, aber wohl nicht zu vermeiden.

Es mag aber darauf hingewiesen werden, daß die Beschreibung der nicht von der Fa. Lange hergestellten Geräte unzureichend ist und im besten Fall einem versierten Photochemiker eine genügende Grundlage zu bieten vermag. In einer Neuauflage sollte unbedingt eine vollständigere Beschreibung dieser Geräte erfolgen, damit auch derjenige, der sich an Hand des Werkes in das Gebiet der photometrischen und kolorimetrischen Analysenmethoden einarbeiten will, imstande ist, sich daraus zu unterrichten. Auf S. 25 wird die in Abb. 26 angegebene Teilungsplatte *T* im Text mit *I* bezeichnet. Manche der Abbildungen sind offenkundig von den Originalstellen mit den entsprechenden Numerierungen der einzelnen Gerätebestandteile übernommen, doch wird im Text leider nur in ungenügender Weise darauf eingegangen. Der Verfasser irrt sicherlich in der Annahme, daß alles das, was ihm selbstverständlich ist, auch dem Anfänger, der das Buch zum Lernen in die Hand nimmt, ohneweiters klar verständlich ist. Oder ist das Buch für diesen Leserkreis gar nicht bestimmt? Man würde dem beliebten Werk jedoch gerne wünschen, daß es dem Chemiker wirklich vollauf jenes unentbehrliche Hilfsmittel werde, das es mit Recht zu sein trachtet. *F. Hecht,* Wien

C. J. van Nieuwenburg und *J. W. L. van Ligten:* **Kwalitatieve Chemische Analyse.** 4. Aufl. 326 S. Amsterdam: D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij N. V. 1956.

Die vorliegende Auflage dieses Werkes unterscheidet sich von der vorhergehenden durch einige Verbesserungen und Ergänzungen. Auf ein allgemeines

Kapitel über die physikalisch-chemischen Grundtatsachen der analytischen Chemie (wobei z. B. auch der Chromatographie 4 Seiten gewidmet sind) folgen die Reaktionen der hauptsächlich vorkommenden Kationen, hierauf die der gewöhnlichen und einiger seltenerer Kationen und schließlich die Reaktionen von Tl, W, Mo, Se, Te, den Platinmetallen, Au, V, Nb, Ta, Ge, Re, Th, Ce, La und den Lanthaniden Sc, U, Zr, Be, In, Ga, Li, Rb, Cs (insgesamt 160 Seiten).

Die nächsten Abschnitte befassen sich mit Vorproben (Kohle-, Perlen-, Flammenreaktionen, Erhitzen im Proberöhrchen und mit H_2SO_4, Reduktion mit Zn und HCl), sodann mit der systematischen Analyse der Kationen einschließlich der dazu nötigen vorbereitenden Reaktionen. Es wird dabei der Schwefelwasserstoffgang besprochen. Ein systematischer Analysengang der gewöhnlich vorkommenden Anionen schließt an. Ein weiteres, sehr ausführliches Kapitel hat die Analyse der in Königswasser unlöslichen Substanzen zum Gegenstand.

Die bisher erwähnten Teile des Buches beschreiben die üblichen klassischen Analysenmethoden. Von besonderem Wert sind die folgenden Abschnitte IX und X. Darin werden vollständige Kationen- und Anionenanalysen in Mikroausführung besprochen (5 bis 10 mg angewandte Probemenge). Die empfohlene Methodik ist die Zentrifugierung, die Tüpfelanalyse und die mikroskopische Reaktionsuntersuchung. Auch hier wird eine Art des Schwefelwasserstoffganges angegeben. Die Ammoniumsulfidgruppe wird in zwei Untergruppen unterteilt: 1. die mit Ammoniak fällbaren Kationen; 2. Co, Ni, Zn und Mn (Hauptmenge) werden erst nachher mit Ammoniumsulfid ausgefällt. Für den Bariumnachweis wird Rhodizonat empfohlen, für den Kaliumnachweis das Dipikrylaminreagens. Der mikroanalytische Abschnitt befaßt sich ferner mit dem in 4-n HCl unlöslichen Rest und mit Anionenprüfungen. Anschließend sind die einzelnen Nachweisreaktionen für Kationen und Anionen angeführt. Es werden dafür sowohl Kristallfällungen als auch Komplexsalzbildungen und organische Reagenzien benützt, wobei eine geschickte Auswahl feststellbar ist. Sodann werden die Trennungen und Mikronachweise der seltener vorkommenden Elemente (s. oben) besprochen, wobei mehrere Sonderfälle der Anwesenheit von Gruppen solcher Elemente herausgehoben sind.

Das XI. Kapitel geht auf einige andere qualitative Trennungsgänge für Kationen und Anionen ein, so daß dem Buch sicherlich nicht der Vorwurf der Einseitigkeit gemacht werden kann. Auch der Einsatz von Thioacetamid statt des Schwefelwasserstoffes wird erwähnt. Hierauf folgt ein XII. Abschnitt über Nachweise von C, N, S, Halogenen, P, As in organischen Stoffen.

Einige Tabellen über Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen bei Zimmertemperatur, Löslichkeitsprodukte, Normalredoxpotentiale, Umschlagintervalle von Farbindikatoren, eine Liste der benützten Reagenslösungen, ein reiches Literatur- sowie ein Namen- und Sachverzeichnis beschließen den Band.

In der Bearbeitung des Werkes erkennt man die erfahrenen, klassischen Analytiker, die jedoch auch den modernen Nachweisverfahren aufgeschlossen gegenüberstehen und davon eine wohl abgewogene Auswahl bringen. Ein abgerundetes Werk, wie es das vorliegende ist, wird sich als Leitfaden der qualitativen Analyse in jedem Hochschulunterrichtslaboratorium als Einführung bestens bewähren und es ist erfreulich, daß mit dem baldigen Erscheinen einer deutschen Übersetzung des Buches gerechnet werden darf.

F. Hecht-Wien

Proceedings of the Congress on Modern Analytical Chemistry in Industry. Herausgegeben von der Society for Analytical Chemistry. 244 S. Cambridge: W. Heffer & Sons Ltd.

Das Buch enthält den Text von 23 Vorträgen, die auf einem Kongreß über moderne analytische Chemie in der Industrie, veranstaltet von der Society for Analytical Chemistry im Juni 1957 in der St. Andrews-Universität in Schottland, gehalten wurden.

Den Vortragenden wurde von der Kongreßleitung ein dreifaches Ziel gesetzt:

1. einen allgemeinen neuzeitlichen Überblick über Stellung und Aufgaben der analytischen Chemie zu vermitteln,

2. vom Standpunkt des praktischen Industrie-Analytikers über bereits in der Praxis bewährte, moderne Analysenverfahren zu berichten und schließlich

3. neuen Hilfsmitteln, Reagenzien und Arbeitsmethoden den Eingang in das Industrielaboratorium zu ebnen.

Diese Ziele hat der genannte Kongreß zweifellos dank dem Aufgebot hervorragender Fachleute aus Industrie und Forschung weitgehend erreicht.

Die moderne Analytik stellt an den Chemiker und seine fachliche Ausbildung insbesondere in physikalisch-chemischer Richtung die höchsten Anforderungen. Sie leistet dafür aber sehr viel mehr wie früher, sowohl was die Schnelligkeit und Schärfe der Analyse betrifft, als auch hinsichtlich der Reichhaltigkeit der zur Qualitätsbeurteilung verwertbaren Informationen.

Es muß für einen der modernen Analytik fernerstehenden Chemiker ungemein eindrucksvoll sein, wenn er bei Ausstellungen oder aus Firmenprospekten einen Einblick in die fast unübersehbare Fülle an neuen, der Analyse dienenden Geräten erhält. Mancher wird vielleicht hierbei der skeptischen Auffassung verfallen, daß auch hier die Mode den Bedarf künstlich steigere. Bei der Lektüre der vorliegenden Vortragssammlung gewinnt er nun die Gewißheit, daß die zahlreichen Methoden, denen diese Apparate dienen, heute schon zum selbstverständlichen Besitz des Industrie-Analytikers geworden sind, ja vielfach schon zum Bild seines Alltags gehören.

Nun ergeben sich selbst für den Fach-Analytiker bei der Auswahl der für eine spezielle Aufgabe auszuwählenden Methodik gerade infolge der sich anbietenden Fülle von Möglichkeiten große Schwierigkeiten. Viele moderne Autoren einer neuen analytischen Methode nehmen — oft unter Bedachtnahme auf mögliche Sonderfälle — ein viel weiteres Feld praktischer Anwendungen in Anspruch, als nach den Erfordernissen der Praxis beim Vergleich mit anderen bereits bekannten Methoden berechtigt ist. Die Reklame der die Apparate erzeugenden Firmen tut hierzu noch ein übriges. In diesem Sinne ist die Mitteilung erfolgreicher Anwendungen aus der Praxis für die Praxis besonders zu begrüßen, wie sie in fast jedem der vorliegenden Vorträge in reicher Zahl geliefert werden.

Indessen ist trotz der vorhandenen Auswahl an Methoden und Apparaten noch immer ein echtes Bedürfnis für Neu- und Weiterentwicklungen an analytischen Verfahren und Hilfsmitteln vorhanden, um den stetig steigenden Anforderungen der Praxis — man denke nur z. B. an die moderne Kernreaktortechnik — zu begegnen. Auch dieses analytische Neuland oder noch nicht mit ausgefahrenen Straßen durchsetzte Gebiet wird in einer Gruppe von instruktiven Vorträgen behandelt.

Die vorliegende Vortragssammlung kann somit einem weiten Leserkreis bestens empfohlen werden. Für den engeren Fachmann, den Analytiker

aus Wissenschaft und Praxis, wird die Lektüre dieser sehr klar abgefaßten und sorgfältig redigierten Vorträge einschließlich der verkürzten Wiedergabe der daran anknüpfenden Diskussionen besonders gewinnbringend sein. Aber auch der Chemiker aus Betrieb und Forschung, der nicht überwiegend analytisch tätig ist, wird aus den mit lobenswertem Freimut mitgeteilten industriellen Forschungsproblemen und ihren analytischen Lösungen wertvolle Anregungen für seine eigenen Aufgaben erhalten. Schließlich seien die Chemie- und Physikstudenten aus den höheren Semestern auf die vorliegende ausgezeichnete Möglichkeit hingewiesen, sich über Aufgaben und Methoden der modernen angewandten Analytik ein Bild zu machen. Viele von ihnen werden sich von der Notwendigkeit überzeugen lassen, ihre in den ersten Semestern erworbenen analytischen Kenntnisse grundlegend zu erweitern, wenn sie später den Anforderungen der industriellen Praxis gewachsen sein wollen. *W. Leithe*-Linz

Friedrich Klages: **Lehrbuch der organischen Chemie.** In drei Bänden. III. Band: Sondergebiete. Mit 31 Abb. und 24 Tabellen, XI, 766 S. Berlin: W. de Gruyter u. Co. 1958. Gln. DM 98,—, bei Einzelbezug DM 104,—.

Der das Lehrbuch abschließende Band umfaßt die mineralisch vorkommenden organischen Verbindungen, die organischen Farbstoffe, die Grundlagen der Chemie der hochmolekularen Stoffe, die verschiedenen Gruppen von Naturstoffen und Grundlagen der Biochemie. Wie schon die vorhergehenden Bände zeichnet sich auch dieser durch eine in jeder Hinsicht gründliche, durch souveräne Beherrschung nicht nur des sachlichen Inhalts, sondern auch der Sprache charakterisierte Darstellung aus, deren Lektüre und Studium dadurch wesentlich erleichtert wird und höchst erfreuliche Anregung bietet.

Zwar keine wesentlich ins Gewicht fallende Beeinträchtigung der im übrigen durchaus positiven Beurteilung, aber doch Schönheitsfehler bedeuten die sich an mehreren Stellen findende Bezeichnung des gemischten Anhydrids der 3-Phosphoglycerinsäure mit Phosphorsäure als Cori-Ester — eine Bezeichnung, die allgemein der Glukose-1-Phosphorsäure zukommt — und weiterhin die irrige Beschreibung des Sphingomyelins, dessen primäre Alkoholgruppe stets frei und dessen sekundäre Alkoholgruppe mit Phosphorsäure verestert ist und nicht umgekehrt. Der beigegebenen Formel dieses Produktes fehlt zudem eine Methylengruppe.

Die neuartige Stoffeinteilung des gesamten Lehrbuches (s. Mikrochim. Acta **1953**, 300, und **1955**, 214) findet auch in diesem letzten Band ihre Rechtfertigung. Die Abhandlung der Naturstoffe in ihrer Gesamtheit auf der in den vorhergehenden Bänden grundgelegten Systematik und Theorie berücksichtigt die modernen Auffassungen, geht vielfach auf noch offene Probleme ein und bietet doch ein straffes, abgerundetes, in seinen inneren Zusammenhängen klares Bild.

Sehr zu begrüßen ist das der Benützung des Gesamtwerkes dienende Sammelregister, wie überhaupt die verlegerische Ausstattung des Buches keine Wünsche offen läßt. *M. K. Zacherl*-Wien

Mikrochimica Acta 1958

Sachregister — Subject Index — Table des matières

Qual. = Qualitative Reaktionen — Qualitative Reactions — Réactions qualitatives.
Grav. = Gravimetrie — Gravimetric Analysis — Analyse gravimétrique.
Vol. = Maßanalyse — Volumetric Analysis — Analyse volumétrique.
Chrom. = Chromatographie — Chromatographic Analysis — Analyse chromatographique.
Kol. = Kolorimetrie, Photometrie, Spektrophotometrie — Colorimetric, Photometric, Spectrophotometric Analysis — Colorimétrie, Photométrie, Spectrophotométrie.
El. = Elektrochemische Methoden — Electrochemical Methods — Méthodes électrochimiques.
Krist. = Kristallographie — Cristallography — Cristallographie.
Spektr. = Spektralanalyse — Spectral Analysis — Analyse spectrale.
App. = Apparatives — Apparatus — Appareilles.
Div. = Diverses — Miscellanous — Divers.

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Acetyl(e)			228							
Acide diméthylarsonique	220	220								
Acide méthylarsonique	220	220								
Acide phénylhydrazine-dithiocarbamique	756									
Acide secalonique						696				
Acide tropique					120					
Acides hydroxamiques	337									
Ag										756
Al					212					
Aldehyde, cyklische Aldehydes, cyclic Aldehydes cycliques	630				630					
Alkaloide — Alkaloïdes Alkaloids	248				120					
	253				277					
					353					

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Ameisensäureester					1					
Amine oxydes — Aminoxyde	337									
Amine, sekundäre aliphatische — Amines, secondary aliphatic — Amines, secondaires aliphatiques					104					
					545					
Amino acides — Amino acids — Aminosäuren				411						
Analyse, qualitative Analysis, qualitative	117									
	197									
	201									
	406									
	571									
Anhydrides d'acides carboxyliques — Anhydrides of carboxylic acids			766							
Analyse, spectrochimique de traces — Analysis for traces, spectrochemical								91		
								151		
								347		
								402		
Aromaten, mehrkernige Aromatics, polynuclear				681						
As					277					
Azoxy compounds Azoxyverbindungen	337									
Basen, organische Bases, organic Bases, organiques	248									
	253									
Br			41							
			140							
			321							
Book reviews										175
										302
										448
										587
Buchbesprechungen										175
										302
										448
										587
										817
C		9							709	461
		461								
		687								
Ca		186			111					
ε-Caprolactam(e)				638						

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Carbonsäureanhydride			766							
Cd		259								
Chromatographie sur papier										
Chromatography on paper										68
										411
										681
Cl			41							
			140							
			321							
Colonne échangeuse d'ions				124						
Communications										171
										295
										434
										580
Composés aromatiques										816
polynucléaires				681						
Composés azoxy	337									
Composés nitro, organiques										
Composés nitroso, organiques	337									
Cr	342	204								
Cs						319				
CS_2				426						
Cu										756
„Desmodur H"					731					
Détermination du point final — Determination of endpoint						395				
Diäthyläther — Diethylether				159						
Dialcoylsulfures (thioéther)										
Dialkylsulfide (Thioäther)										
Dialkylsulfides (thioether)			766							
Dimethyläther — Dimethylether				159						
Dimethylarsinic acid										
Dimethylarsonsäure	220	220								
Disulfide(s) — Disulfures			766							
Drogen — Drogues										
Drugs					147					
					353					
					383					
„E 605"										
Électrophorèse										
Electrophoresis										
Elektrophorese						513				
Électrorhéophorèse										
Electrorheophoresis						513				
Elektrorheophorese						395				
Endpunktbestimmung										

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Esters formiques Esters of formic acid					1					
F			482		181					
Fe		204			212					
Flame photometry Flammenphotometrie					553					
Flavone(s)	715									
Formyl number Formylzahl.....					1					
Füllvorrichtung									576	
Gifte					353					
Glasapparat Glass apparatus									577	
Glaspulvermethode (Kofler) Glass powder method (Kofler)									803	
Groupements isocyanate ...			766							
Groupements isothiocyanate			766							
Groupements mercaptans ..			766							
H	812	9							709	225
		461								461
		687								
Hydrazin(e)	169									
Hydroxamic acids Hydroxamsäuren	337									
Hydroxyphenol-benzo-γ- pyrone(s)	266			266						
	715									
I			140		488					
			321		510					
Inclusions d'oxydes dans l'acier					744					
Indice de formyle					1					
Ion exchangers Ionenaustauscher				124						
Ionophorèse microscopique Ionophorese, mikroskopische Ionophoresis, microscopic .						305				
Isocyanatgruppe Isocyanate groups			766							
Isothiocyanatgruppe Isothiocyanate groups ...			766							
J			140		488					
			321		510					
K			241							
Lactones d'acides carboxyli- ques — Lactones of carb- oxylic acids — Laktone .			766							

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Li						319				
Livres, revues										171
										302
										448
										587
Mercapto groups										817
Merkaptogruppen			766							
„Methyl-E 605“										
„Méthyl-E 605“					383					
Methylarsinic acid										
Methylarsinsäure	220	220								
Mg		186								
Mitteilungen										171
										295
										434
										580
Mn		204								816
Mo		204								
N			461							
Narcotics — Narkotika										
Narcotiques					353					
Nb		726								
Nitro compounds, organic										
Nitroverbindungen,										
organische	337									
Nitroso compounds, organic										
Nitrosoverbindungen,										
organische	337									
O		461				778				
Object impurities										
Objektverunreinigungen										674
Oxide inclusions in steel										
Oxydeinschlüsse in Stahl					744					
Oxime(s)	337									
Oxydes d'amines	337									
Papierchromatographie										68
										411
										681
Parathion					383					
Pb		756		330	330					
Periodate — Perjodat						236				
Phenol — Phénol										52
Phenylhydrazinedithiocarb-										
aminic acid — Phenyl-										
hydrazindithiocarbamin-										
säure	756									756
Photométrie de flamme					553					
Poisons					353					

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Rb						311				
S		461	28		28					
			60							
			140							
			321							
Sb	814			325	330					
				330						
Secalonic acid										
Secalonsäure						696				
Sn	137			325	330					
	814			330						
Spurenanalyse, spektro-										
chemische								92		
								151		
								347		
								402		
Sufanilamid(e)					147					
Thermobalance										
Thermowaage									705	
Ti	342				659					
Traces de souillures										674
Tritium										177
Tropaalkaloide					120					
Tropic acid					120					
U				415	736	415				
V					593	594				
					646					
					789					
Zn								538		

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52